

# **Ferromagnetische Resonanz an oxidfreien magnetischen Fe und FeRh Nanopartikeln**

Vom Fachbereich Physik der Universität Duisburg-Essen  
zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften  
genehmigte Dissertation

von

Anastasia Trunova  
aus Tscheljabinsk, Rußland

Februar 2009

1. Gutachter: Prof. Dr. M. Farle

2. Gutachter: Prof. Dr. H. Wende

Tag der mündlichen Prüfung: 25.05.2009





Meinen Eltern



# Kurzfassung

In dieser Arbeit wurden die strukturellen und magnetischen Eigenschaften von kolloidalen  $\text{Fe}/\text{Fe}_x\text{O}_y$ -Nanowürfeln (13 nm) und  $\text{Fe}_x\text{Rh}_{100-x}$ -Kern/Hülle-Nanopartikeln (2 nm) untersucht. Im Gegensatz zu vielen anderen Arbeiten, bei denen die Nanopartikel nur im oxidierten Zustand gemessen werden konnten, war es in dieser Arbeit zusätzlich möglich, auch magnetische Untersuchungen an den entsprechenden *nicht oxidierten* Nanopartikeln durchzuführen.

Um die Fe-Nanowürfel im nicht oxidierten Zustand untersuchen zu können, wurden diese mittels Sauerstoffplasma gereinigt und vom Ligandensystem befreit, um anschließend mittels Wasserstoffplasma reduziert zu werden. Danach wurden die nicht oxidierten Fe-Würfel mit einer Ag/Pt-Schutzschicht abgedeckt, um die erneute Oxidation zu vermeiden. Im Folgenden wurden die magnetischen Messungen an nicht oxidierten Fe-Nanowürfeln durchgeführt. Sowohl mikromagnetische Simulationen als auch Simulationen der Hochfrequenzsuszeptibilität wurden bei der Auswertung der experimentellen Daten eingesetzt. Es ergab sich, dass der  $g$ -Faktor  $g = 2.09 \pm 0.01$  und die Anisotropiekonstante  $K_4 = (4.8 \pm 0.5) \cdot 10^4 \text{ J/m}^3$  mit den Werten für das Volumenmaterial von Eisen übereinstimmen. Die ermittelte Sättigungsmagnetisierung  $M_S(5 \text{ K}) = (1.2 \pm 0.12) \cdot 10^6 \text{ A/m}$  weicht jedoch um 30% von der  $\text{Fe}_{\text{bulk}}$ -Magnetisierung ab. Der kleine Wert für die Magnetisierung der Partikel kann die folgenden Ursachen haben: a) die Anwesenheit einer unteren Oxidschicht (ca. 10 at.%), die nicht reduziert werden kann; b) die anti-parallele Anordnung der magnetischen Momente von Fe-Kern und möglicherweise antiferromagnetischem Eisenoxid; c) eine veränderte Struktur an der Oberfläche nach der Plasmabehandlung. Der bestimmte Dämpfungsparameter  $\alpha = 0.03 \pm 0.005$  ist zehnmal größer als für die Fe-Schichten, was aber für Nanopartikel-Systeme generell gefunden wird.

Die  $\text{Fe}_x\text{Rh}_{100-x}$ -Kern/Hülle-Nanopartikel ( $x = 80, 50$ ) wurden unter Ar-Atmosphäre hergestellt und direkt in Quarzröhrchen eingeschweißt, um eine Oxidierung zu vermeiden. Die Analyse der  $g$ -Faktoren zeigt, dass die  $\text{Fe}_{80}\text{Rh}_{20}$ -Nanopartikel mit Fe-reichem Kern einen größeren Wert  $g = 2.08 \pm 0.01$  besitzen, der im Rahmen der Fehlerbalken mit dem  $g_{\text{Fe-bulk}} = 2.09$  übereinstimmt. Die weitere Analyse der Anisotropiekonstanten und der mittleren magnetischen Momente pro Partikel ergab ebenfalls die größten Werte für diese Art der Nanopartikel:  $K_A(T_{B,SQUID} = 3.3 \text{ K}) = 2.20 \cdot 10^5 \text{ J/m}^3$  und  $m = 358.7 \mu_B$ . Die kleinsten Werte wurden für die  $\text{Fe}_{50}\text{Rh}_{50}$ -Nanopartikel mit Rh-reichem Kern ermittelt. Diese Unterschiede in den Parametern sind auf Legierungsbildung und Verspannungen an der Kern/Hülle-Grenze zurückzuführen.



# Abstract

This work is dedicated to investigations of structural and magnetic properties of the colloidal  $\text{Fe}/\text{Fe}_x\text{O}_y$  nanocubes (13 nm) and the  $\text{Fe}_x\text{Rh}_{100-x}$  core/shell nanoparticles (2 nm). As compared with other works, where the measurements on oxidized nanoparticles were carried out, we additionally performed investigations on nanoparticles in an oxide free state.

In order to make the measurements on oxide free particles possible, oxygen- and hydrogen-plasma was used to remove the ligands and reduce the oxide shell of the Fe nanocubes. The oxide free Fe nanocubes were covered with a Ag/Pt protective coating to prevent them from new oxidation. This method allowed carrying out the magnetic measurements on oxide free Fe nanocubes. Micromagnetic simulations as well as simulations of the high frequency susceptibility were used for the data analysing. It was found that both the g-factor  $g = 2.09 \pm 0.01$  and the anisotropy constant  $K_4 = (4.8 \pm 0.5) \cdot 10^4 \text{ J/m}^3$  coincide with that of bulk iron. However, the saturation magnetization  $M_S(5 \text{ K}) = (1.2 \pm 0.12) \cdot 10^6 \text{ A/m}$  differs from the bulk value by 30%. The reduction by 30% compared to the bulk value in the case of nanoparticles may be caused by the following possible reasons: a) the presence of inner oxide layer (approx. 10 at.%) that cannot be reduced; b) the anti-parallel order between magnetic moments of iron core and magnetic moments of antiferromagnetic iron oxide; c) some structural changes of the surface after plasma treatment. The obtained damping parameter  $\alpha = 0.03 \pm 0.005$  is ten times larger than that of the Fe layers as it is known for nanoparticles systems in general.

The core/shell  $\text{Fe}_x\text{Rh}_{100-x}$  nanoparticles ( $x = 80, 50$ ) were produced under Ar-atmosphere and were sealed into a quartz tube to prevent oxidation. The analysis of g-factors shows that the value for the FePh nanoparticles with Fe-rich core is larger ( $g = 2.08 \pm 0.01$ ) than that for the nanoparticles with Rh-rich core and coincides within error bars with the g-factor of bulk iron ( $g = 2.09$ ). The analysis of anisotropy constants  $K_A$  and average magnetic moment per particle  $m$  gives also larger values for the given nanoparticles:  $K_A(T_{B,SQUID} = 3.3 \text{ K}) = 2.20 \cdot 10^5 \text{ J/m}^3$  and  $m = 358.7 \mu_B$  than for nanoparticles with Rh-rich core:  $K_A(T_{B,SQUID} = 2.3 \text{ K}) = 2.07 \cdot 10^5 \text{ J/m}^3$  and  $m = 182.2 \mu_B$ . The smallest values were obtained for the FeRh nanoparticles with Rh-rich core. These differences in the parameters are due to the alloy formation and canted order in the core/shell interface.



# Verzeichnis der Abkürzungen

AES	Auger-Spektroskopie (Auger electron spectroscopy)
BESSY	Berliner Elektronenspeicherring-Gesellschaft für Synchrotronstrahlung mbH
bcc	kubisch raumzentriert (body-centered cubic)
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (energy dispersive X-ray analysis)
EPR	Paramagnetische Elektronenresonanz (electron paramagnetic resonance)
ESRF	European Synchrotron Radiation Facility
EXAFS	Kantenferne Absorptionsfeinstruktur (extended X-ray absorption fine structure)
FC	Im Magnetfeld gekühlt (field cooled)
fcc	kubisch flächenzentriert (face-centered cubic)
FMR	Ferromagnetische Resonanz (ferromagnetic resonance)
OOMMF	Object Oriented Micro Magnetic Framework
rf	Mikrowellenfrequenz (radio frequency)
SEM	Rasterelektronenmikroskop (scanning electron microscope)
SQUID	Supraleitendes Quanteninterferometer (superconducting quantum interference device)
TEM	Transmissionselektronenmikroskop (transmission electron microscope)
UHV	Ultrahochvakuum
XANES	Nahkantenabsorption (X-ray absorption near-edge structure)
XAS	Röntgenabsorptionsspektroskopie (X-ray absorption spectroscopy)
XPS	Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (X-ray photoelectron spectroscopy)
ZFC	Ohne Magnetfeld gekühlt (zero field cooled)



# Inhaltsverzeichnis

<b>Kurzfassung</b>	<b>i</b>
<b>Abstract</b>	<b>iii</b>
<b>Verzeichnis der Abkürzungen</b>	<b>v</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>5</b>
1.1 Motivation und Zielsetzung . . . . .	6
<b>2 Grundlagen</b>	<b>9</b>
2.1 Kristallstruktur und Phasendiagramme . . . . .	9
2.1.1 Eisen . . . . .	9
2.1.2 Eisen-Sauerstoff-System . . . . .	12
2.1.3 Eisen-Rhodium-Legierungssystem . . . . .	16
2.2 Para- und ferromagnetische Resonanz . . . . .	19
2.2.1 Magnetische Relaxation . . . . .	21
2.2.2 Herleitung der Resonanzbedingung . . . . .	23
2.3 Magnetische Anisotropie . . . . .	26
2.3.1 Magnetokristalline Anisotropie . . . . .	26
2.3.2 Formanisotropie . . . . .	27
2.3.3 Effektive Anisotropie . . . . .	28
2.4 Superparamagnetismus . . . . .	30
2.5 Spektroskopischer Splitting-Faktor . . . . .	31
<b>3 Experimentelle Methoden</b>	<b>33</b>
3.1 Strukturuntersuchung . . . . .	33
3.1.1 Durchstrahlungselektronenmikroskopie . . . . .	33
3.1.2 Rasterelektronenmikroskopie . . . . .	35
3.2 Magnetische Resonanz-Messungen . . . . .	36
3.2.1 Aufbau und Funktionsweise eines FMR-Spektrometers . . . . .	36
3.2.2 Helium-Fluss-Kryostat . . . . .	38

3.2.3	Hochtemperaturmessungen . . . . .	39
3.2.4	Resonatorgüte und Detektionsempfindlichkeit . . . . .	41
3.2.5	Charakterisierung von FMR-Spektren . . . . .	42
3.3	SQUID-Magnetometrie . . . . .	43
3.4	Ultrahochvakuumtechnik . . . . .	44
3.4.1	Allgemeiner Aufbau . . . . .	44
3.4.2	Probentransfer . . . . .	45
3.4.3	Auger-Elektronen Spektroskopie (AES) . . . . .	47
<b>4</b>	<b>Niederenergetische Plasmaerzeugung in der UHV-Kammer</b>	<b>51</b>
4.1	Aufbau einer Hochfrequenz-Plasmaapparatur . . . . .	51
4.2	Grundsätzliches zum Plasma . . . . .	54
4.2.1	Plasmadichte . . . . .	54
4.2.2	Temperatur . . . . .	54
4.2.3	Ionisationsgrad des Plasmas . . . . .	55
4.2.4	Erzeugung von Plasma . . . . .	55
4.3	Ligandenentfernung und Oxidreduktion . . . . .	56
<b>5</b>	<b>Probenpräparation und strukturelle Untersuchung</b>	<b>61</b>
5.1	Fe/Fe <sub>x</sub> O <sub>y</sub> -Kern/Hülle-Nanowürfel . . . . .	61
5.1.1	Synthese . . . . .	61
5.1.2	Form, Größe, Komposition und Selbstorganisation der Nanowürfel . . . . .	63
5.1.3	In situ Reduktion von Oberflächen-Oxiden und Liganden . . . . .	66
5.1.4	In situ Abdeckung der nicht oxidierten Fe-Nanowürfel mit Ag/Pt-Schutzschicht . . . . .	69
5.2	Fe <sub>x</sub> Rh <sub>100-x</sub> -Kern/Hülle-Nanopartikel . . . . .	70
5.2.1	Synthese und Strukturuntersuchung . . . . .	70
5.2.2	Probenpräparation für magnetische Messungen . . . . .	72
<b>6</b>	<b>Magnetische Eigenschaften von Fe-Nanowürfeln</b>	<b>75</b>
6.1	Fe/Fe <sub>x</sub> O <sub>y</sub> -Kern/Hülle-Nanowürfel . . . . .	75
6.2	Magnetische Messungen an nicht oxidierten Fe-Nanowürfeln . . . . .	78
6.2.1	Hochfrequenzsuszeptibilitätstensor . . . . .	81
6.2.2	OOMMF-Simulation . . . . .	86
6.3	Zusammenfassung der Ergebnisse an Fe-Nanowürfeln . . . . .	90
<b>7</b>	<b>Magnetische Eigenschaften von Fe<sub>x</sub>Rh<sub>100-x</sub>-Kern/Hülle-Nanopartikeln</b>	<b>93</b>
7.1	Fe <sub>80</sub> Rh <sub>20</sub> -Kern/Hülle-Nanopartikel . . . . .	94
7.1.1	Bestimmung des g-Faktors und des Gilbert-Dämpfungparameters . . . . .	95



7.1.2	Analyse des magnetischen Anisotropiefeldes . . . . .	97
7.1.3	Bestimmung der Blockingtemperatur und der Anisotropiekonstante . .	100
7.1.4	Bestimmung des magnetischen Momentes pro Partikel . . . . .	104
7.1.5	Hochtemperatur Messung an Rh <sub>20</sub> @Fe <sub>80</sub> -Nanopartikel . . . . .	105
7.2	Fe <sub>50</sub> Rh <sub>50</sub> -Nanopartikel . . . . .	108
7.2.1	Bestimmung des <i>g</i> -Faktors . . . . .	108
7.2.2	Temperaturabhängigkeit des Anisotropiefeldes . . . . .	109
7.2.3	Bestimmung der Blockingtemperatur . . . . .	111
7.3	Zusammenfassung der Ergebnisse an Fe <sub><i>x</i></sub> Rh <sub>100-<i>x</i></sub> -Kern/Hülle-Nanopartikel . .	112
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>115</b>
<b>9</b>	<b>Ausblick</b>	<b>119</b>
<b>A</b>	<b><i>In situ</i> ferromagnetische Resonanz</b>	<b>121</b>
<b>B</b>	<b>Umbau der Plasmakammer</b>	<b>123</b>
<b>C</b>	<b>Programme zur Simulation von experimentellen Daten</b>	<b>125</b>
C.1	Programm für ZFC-Simulation . . . . .	125
C.2	Programm für Simulation der Magnetisierungskurven . . . . .	128
<b>D</b>	<b>Zeichnungen</b>	<b>129</b>
D.1	Probenhalter für <i>in situ</i> FMR-Messung . . . . .	129
D.2	Der Probenhalter für die Beamline ID12 . . . . .	130
D.3	Zeichnung der UHV-Koaxialkondensator . . . . .	132
	<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>133</b>
	<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>137</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>139</b>
	<b>Publikationen</b>	<b>149</b>
	<b>Lebenslauf</b>	<b>153</b>
	<b>Danksagung</b>	<b>155</b>



# 1 Einleitung

*„We’re all mad here. I’m mad. You’re mad.“*

*„How do you know I’m mad?“ said Alice.*

*„You must be,“ said the Cat,*

*„Or you wouldn’t have come here.“*

Lewis Carroll

Nanopartikel nehmen einen immer größer werdenden Platz in unserem Leben ein. Schon jetzt gehören sie in vielen Bereichen zu unserem Alltag. Seit längerer Zeit werden sie zum Beispiel als Poliermittel in Zahnpasta, als Grundstoff in Dispersionsfarben und Lacken, als Verschleißschutz, in Nanokeramiken, Solarzellen, Ferrofluiden und als bildgebendes Element in der Fotografie eingesetzt. Ihre Anwendungsbereiche breiten sich ständig weiter aus.

Sowohl für die wissenschaftliche als auch für die industrielle Anwendung sind die magnetischen Nanopartikel von großem Interesse [1], [2], [3]. Da die kolloidalen Nanopartikel [4] eine Tendenz zur Selbstorganisation aufweisen, was sowohl für die grundlegenden Untersuchungen als auch für die Herstellung magnetkraftgetriebener Nanoeinheiten wichtig ist, könnten sie in Zukunft als Speichermedien [5], [6], [7] verwendet werden, was zu einer wesentlichen Vergrößerung der Speicherkapazität bis einige Tbit/inch<sup>2</sup> führen würde. Im Vergleich zu den Nanopartikeln aus der Gasphase [8], [9], [10] sind die nass-chemisch hergestellten kostengünstiger, was ein weiterer Vorteil kolloidaler Nanopartikel ist.

Auch in der Medizin und Biotechnologie [11], [12] wurde in den letzten Jahren sehr viel mit Nanopartikeln experimentiert. Die Nanopartikel können als spezielle Kontrastmittel (Targeting und Imaging [13], [14]) für die bildgebenden Verfahren der Computertomographie oder Magnetresonanztomografie verwendet werden. Im Gespräch ist auch, Medikamente mit Nanopartikeln als Wirkstofftransporter oder -depot, beispielsweise in der Tumorbekämpfung bei der Krebstherapie oder als Beschichtung eines Implantates, zu versehen. Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-Nanopartikel können dafür aufgrund ihrer niedriger Toxizität als Prototypsysteme angesehen werden.

Von großem Interesse für katalytische Anwendungen sind die hochstabilen magnetischen Kern/Hülle-Nanopartikel [15], [16], [17], [18]. Sie besitzen eine katalytisch reaktive Schale, z.B. aus Elementen wie Rh, Pt, Au und einen magnetischen Kern aus Fe, Co, Ni, der als Anker zur Abtrennung und Wiedergewinnung des Katalysators dient [19], [20]. In dieser Arbeit wurde das Fe-Rh-System untersucht. Die wichtigsten Anwendungsbereiche des Rhodiums sind

Fahrzeugkatalysatoren. Es dient darin als Katalysator zur Reduktion von Stickstoffmonoxid zu elementarem Stickstoff. Würde stattdessen Platin oder Palladium eingesetzt, würden verstärkt Ammoniak und Distickstoffmonoxid entstehen [21].

## 1.1 Motivation und Zielsetzung

Unter Nanopartikel versteht man einen Verbund von wenigen bis einigen tausend Atomen, deren Größe typischerweise bei 1 bis 100 Nanometern liegt. Aufgrund ihrer geringeren Größe, Finite-Size Effekt [22] und sehr hohem Oberflächen-Volumen-Verhältnis haben Nanopartikel sowohl veränderte physikalische (z. B. veränderte Gitterparameter [10], [23], [24], [25], [26] oder einen niedrigeren Schmelzpunkt [27]), als auch magnetische Eigenschaften [25], [26], [28] die sich von denen des Volumenmaterials unterscheiden.

### Fe-Nanowürfel:

In Rahmen dieser Arbeit wurde der Magnetismus von nass-chemisch synthetisierten  $\text{Fe}/\text{Fe}_x\text{O}_y$ -Nanowürfeln untersucht. Wenn die metallischen Nanopartikel in Kontakt mit Luft kommen, bildet sich eine Oxidschicht, die die magnetischen Eigenschaften der Nanopartikel verändert [29]. Daher wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Methode zur Oberflächenoxidreduktion verwendet, um die Untersuchung der Spindynamik an *nicht oxidierten* Nanopartikeln durchführen zu können. Die physikalischen Fragestellungen, die im Rahmen dieser Arbeit behandelt wurden, sind im folgenden dargestellt.

- Aufbau einer Plasmakammer zur Entfernung der organischen Liganden und Reduktion von Oberflächenoxiden an  $\text{Fe}/\text{Fe}_x\text{O}_y$ -Kern/Hülle-Nanowürfel mittels Sauerstoff- bzw. Wasserstoffplasmabehandlung mit einer Möglichkeit, die reduzierten Partikel mit einer Schutzschicht gegen spätere Oxidation abzudecken.
- Die Bestimmung der magnetischen Eigenschaften, wie der Magnetisierung, der magnetischen Anisotropie und des  $g$ -Faktors der nicht oxidierten Fe-Nanowürfel. Wie ändern sich die magnetischen Parameter im Vergleich zum Volumenmaterial?
- Die Interpretation der experimentellen Daten mittels Simulation von  $\chi''$  (Imaginärteil des Hochfrequenzsuszeptibilitätstensors) und mikromagnetischen Simulationen (OOMMF [30]) und daraus ermittelten magnetischen Parametern.
- Die ersten Tests der ferromagnetischen Resonanzmessungen an reduzierten Fe-Nanowürfeln direkt in der UHV-Kammer. Können *in situ* FMR-Messungen an nicht oxidierten Proben ohne Abdeckschicht durchgeführt werden?

### **FeRh-Kern/Hülle-Nanopartikel:**

In dieser Arbeit wurden Untersuchungen an nicht oxidierten  $\text{Fe}_x\text{Rh}_{100-x}$ -Kern/Hülle-Nanopartikeln ( $x = 50, 80$ ) durchgeführt. Die kolloidalen FeRh-Nanopartikel wurden unter Ar-Atmosphäre in Quarzglasröhrchen eingeschweißt. Je nach Herstellungsmethode liegen die Nanopartikel mit Fe-reichem Kern bzw. Rh-reicher Hülle oder mit Rh-reichem Kern bzw. Fe-reicher Hülle vor. Die beiden Arten der Nanopartikel wurden mittels ferromagnetischer Resonanz und SQUID-Magnetometrie charakterisiert und miteinander verglichen. Die Untersuchungen umfassen insbesondere:

- Die Bestimmung des  $g$ -Faktors und der Dämpfungsparameter der FeRh-Kern/Hülle-Nanopartikel in Abhängigkeit vom Kern-Material und Eisengehalt.
- Die Bestimmung der Blocking-Temperatur der FeRh-Kern/Hülle-Nanopartikel mit Fe-reichem bzw. Rh-reichem Kern. Die Temperaturabhängigkeit der Anisotropieenergie und des magnetischen Momentes.
- Die thermische Behandlung der Nanopartikel während der Messung der ferromagnetischen Resonanz und Beobachtung der Änderung der chemischen Ordnung.



## 2 Grundlagen

### 2.1 Kristallstruktur und Phasendiagramme

In diesem Kapitel werden die für die vorliegende Arbeit relevanten Eisen ( $\alpha$ -Eisen) und Eisenoxide ( $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), sowie die  $\text{Fe}_x\text{Rh}_{100-x}$ -Legierungen ( $x = 50, 80$ ) beschrieben. Dabei wird auf strukturelle und magnetische Eigenschaften der entsprechenden Materialien und deren Legierungen eingegangen. In der vorliegenden Dissertation wird eine Reduktion von Eisenoxiden in reines Eisen, möglicherweise amorphes oder  $\gamma$ -Eisen, untersucht, welches ebenfalls in diesem Kapitel diskutiert wird.

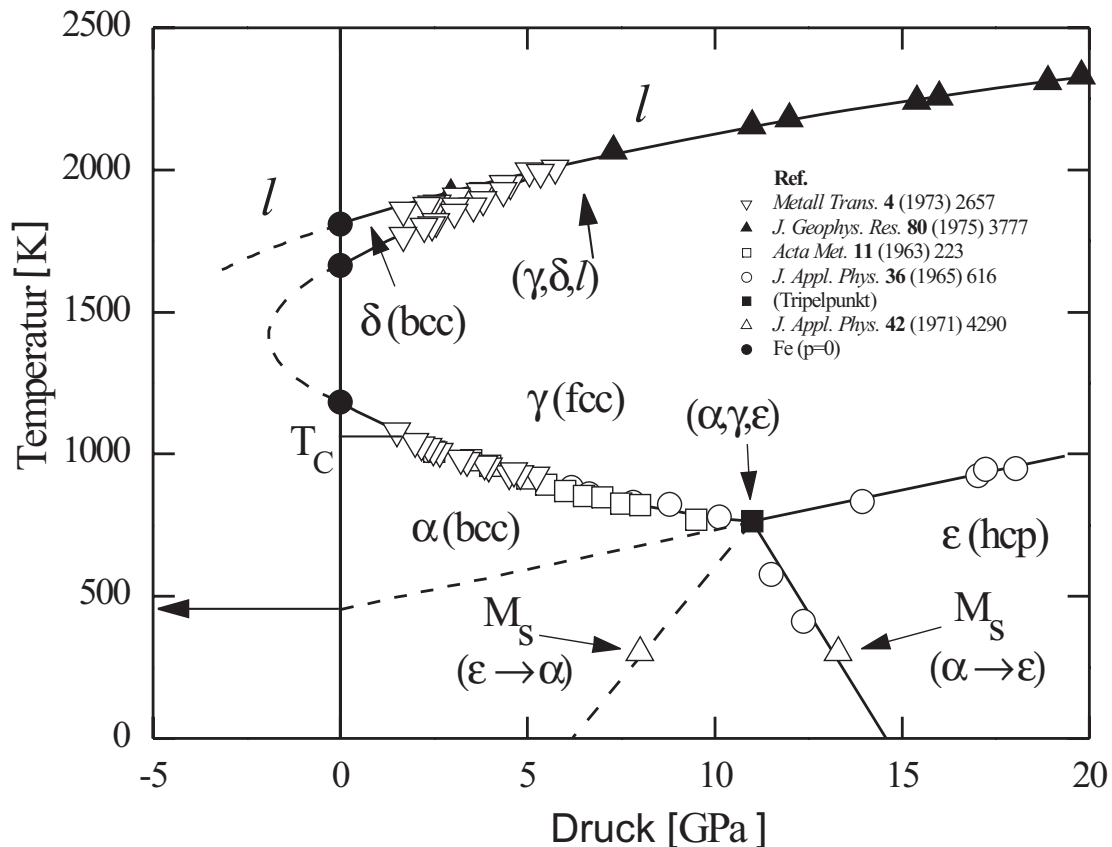
#### 2.1.1 Eisen

Im Grundzustand liegt Eisen in der kubisch-raumzentrierten (bcc) Struktur vor und wird als  $\alpha$ -Eisen bezeichnet. Abb. 2.1 stellt das Temperatur-Druck-Phasendiagramm nach Pepperhoff [31] dar. Im Temperaturbereich bis 1184 K ist  $\alpha$ -Eisen thermisch stabil. Der Gitterparameter beträgt bei Zimmertemperatur ( $T = 295 \text{ K}$ )  $a_{295\text{K}} = 0.28662 \text{ nm}$  und Dichte  $\rho = 7.877 \text{ g/cm}^3$  [32,33]. Im Grundzustand von  $\alpha$ -Eisen sind alle Spins parallel ausgerichtet, es ist bis zu seiner Curie-Temperatur ( $T_C = 1041 \text{ K}$  [33]) ferromagnetisch. Das magnetische Moment beträgt am absoluten Nullpunkt  $2.22\mu_B$  pro Atom [31], [34]. Die Sättigungsmagnetisierung beträgt  $1.7 \cdot 10^6 \text{ A/m}$  [33], [34]. Mit steigender Temperatur nimmt der Ordnungsgrad ab. Das magnetische Moment für die Nanopartikel bzw. Nanocluster liegt im Bereich  $2\text{-}2.5\mu_B$  pro Fe-Atom [35].

Bei einer Temperatur von  $T = 1184 \text{ K}$  gibt es eine strukturelle Phasenumwandlung von  $\alpha$ -Eisen in  $\gamma$ -Eisen, welches eine kubisch flächenzentrierte (fcc) Struktur mit einem Gitterparameter von  $a_{295\text{K},\gamma\text{-Fe}} = 0.3577 \text{ nm}$  besitzt. Unter bestimmten Bedingungen kann  $\gamma$ -Eisen in unterschiedlichen magnetischen Zuständen auftreten [31]. Im Gegensatz zum ferromagnetischen  $\alpha$ -Eisen besitzt das  $\gamma$ -Eisen einen antiferromagnetischen Grundzustand und ein magnetisches Moment von  $0.7\mu_B$  pro Eisenatom [31]. Es kann aber auch einen von zwei ferromagnetischen Zuständen (low-spin-Zustand (LS) und high-spin-Zustand (HS) [31]) oder auch einen nicht magnetischen Zustand annehmen. Im nicht magnetischen Zustand ist das magnetische Moment pro Eisenatom  $0 \mu_B$ . Bei der nächsten Umwandlungstemperatur von  $T = 1665 \text{ K}$  gibt es eine Rückumwandlung des  $\gamma$ -Eisens in die bcc-Struktur, die als  $\delta$ -Eisen bezeichnet und bis zur

Schmelztemperatur  $T_{Schmelz} = 1809 \text{ K}$  stabil ist.

In Abb. 2.1 ist außerdem  $\epsilon$ -Eisen, das eine hexagonal dicht gepackte (hcp) Struktur besitzt, und als dritte Eisenmodifikation bezeichnet wird, gezeigt. Es tritt nur bei hohem Druck ( $> 12$  GPa) auf. Das Atomvolumen und somit der Gitterparameter des  $\epsilon$ -Eisens ist stark druckabhängig. Im Rahmen dieser Arbeit wird darauf nicht eingegangen.

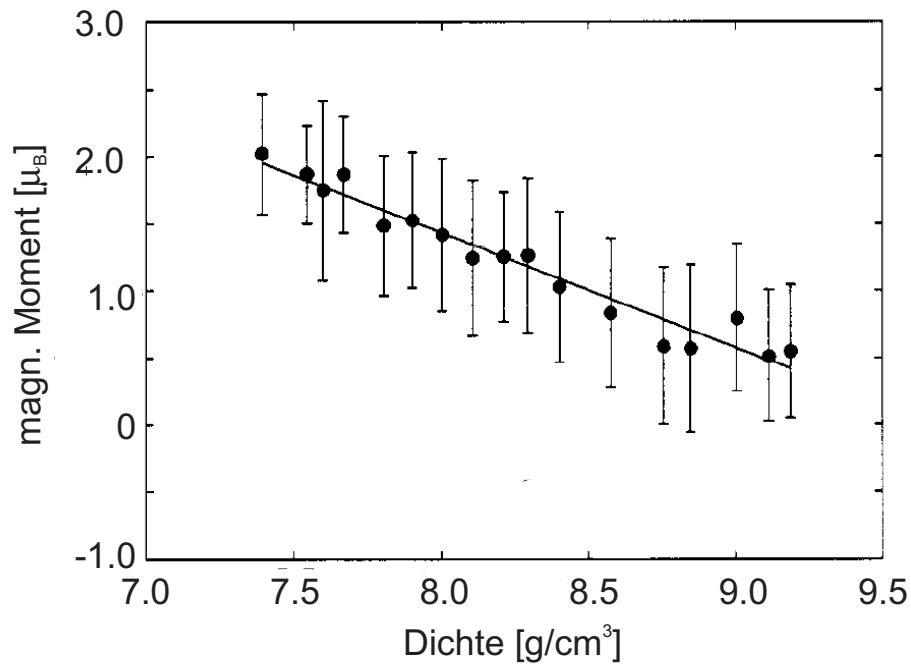


**Abb. 2.1:** Temperatur-Druck-Phasendiagramm des reinen Eisens nach Pepperhoff [31].

Amorphes Eisen ist magnetisch, verhält sich aber in Bezug auf den Magnetismus anders als  $\alpha$ -Eisen. In amorphen Eisen weicht der Gitterparameter und somit die Dichte von dem kristallinen Eisens ab. Krauss *et al.* [36] haben theoretische Rechnungen für das mittlere atomare magnetische Moment von Proben mit verschiedenen Massendichten durchgeführt. Es wurde festgestellt, dass das magnetische Moment der einzelnen Atome von deren lokalem Volumen abhängt. Dabei stellte sich heraus, dass das mittlere magnetische Moment von Eisen mit zunehmender Massendichte abnimmt. Abb. 2.2 stellt diese Berechnungen dar. Dort erkennt man, dass der magnetische Moment von ca.  $2\mu_B$  bei der Dichte von  $7.39 \text{ g/cm}^3$  auf  $0.5\mu_B$  ( $\rho = 9.19 \text{ g/cm}^3$ ) absinkt.

Lorenz *et al.* [37] haben eine Rechnung des lokalen magnetischen Momentes für 64-atomige Fe-Cluster mit einer Massendichte von 7 bis 10 g/cm<sup>3</sup> durchgeführt und ebenfalls eine Abnahme des mittleren atomaren Moments mit steigender Massendichte festgestellt.





**Abb. 2.2:** Die berechnete Abhängigkeit des magnetischen Moments des amorphen Eisens von der Mas sendichte  $\rho$  im Bereich von  $7.39 \text{ g/cm}^3$  bis  $9.19 \text{ g/cm}^3$  [36]. Die berechneten Momente (Kreise) für 17 verschiedene Modelle mit entsprechende Standardabweichung.

Eine Liste der physikalischen Parameter von  $\alpha$ -Eisen ist in der Tabelle 2.1 zusammengestellt.

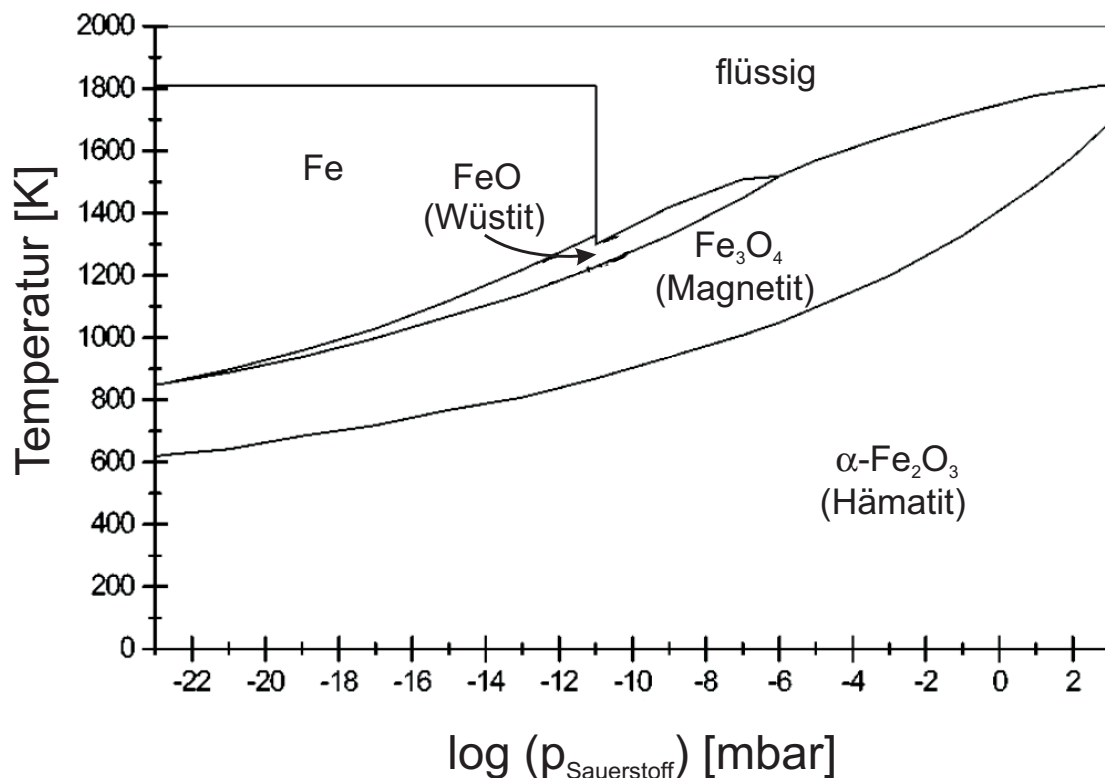
<b>Gitterkonstante</b>	a	0.2866	nm
<b>Volumen pro Atom</b>	$V_{at}$	11.773	$10^{-3} \text{ nm}^3$
<b>Dichte</b>	$\rho$	7.877	$\text{g/cm}^3$
<b>Curie-Temperatur</b>	$T_C$	1041	K
<b>Sättigungsmagnetisierung</b>	M	1.71	$10^6 \text{ A/m}$
<b>Mag. Moment pro Atom</b>	m	2.2	$\mu_B$
<b>Anisotropiekonstante</b>	$K_4$	4.8	$10^4 \text{ J/m}^3$
<b>g-Faktor</b>	g	2.09	

**Tabelle 2.1:** Die strukturellen, chemischen und magnetischen Eigenschaften des  $\alpha$ -Eisens (bcc-Eisen) bei  $T = 295 \text{ K}$ . Quellen: [31], [32], [33], [34], [38].

### 2.1.2 Eisen-Sauerstoff-System

Eisenoxid kommt in einer Vielzahl von Modifikationen vor. Von technischem Interesse sind nur die thermodynamisch stabilen Phasen, wie FeO (Wüstit),  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (Magnetit) und  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (Hämatit). In diesem Kapitel wird kurz auf alle für diese Arbeit interessanten  $\text{Fe}_x\text{O}_y$ -Modifikationen eingegangen und deren strukturellen und magnetischen Eigenschaften diskutiert.

Abb. 2.3 stellt ein berechnetes Phasendiagramm dieser drei  $\text{Fe}_x\text{O}_y$ -Phasen in Abhängigkeit der Temperatur und des Sauerstoffpartialdrucks nach Ketteler *et al.* [39] dar. Dort erkennt man die drei häufig vorkommenden Eisenoxide: Wüstit (FeO), Magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) und Hämatit ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). Es gibt noch eine weitere, im Phasendiagramm nicht gezeigte, metastabile Modifikation des  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , nämlich das Maghemit ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ).



**Abb. 2.3:** Berechnetes Phasendiagramm des reinen Eisens (flüssig) bzw. des  $\text{Fe}_x\text{O}_y$ -Systems in Abhängigkeit der Temperatur und des Sauerstoffpartialdrucks. Quelle: [39].

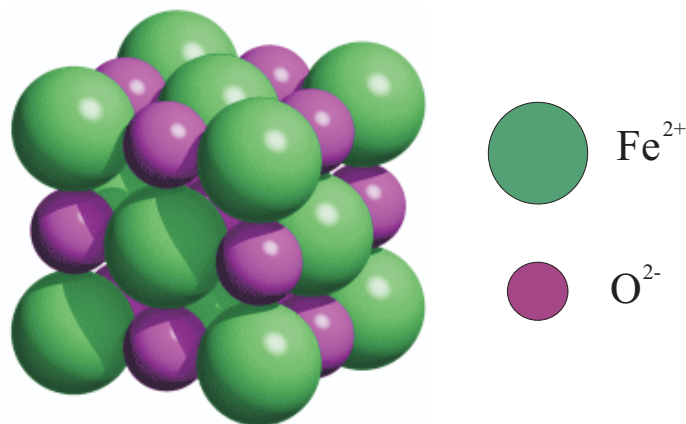
Die kristallographischen und magnetischen Daten zu den Eisenoxiden sind in Tabelle 2.2 zusammengefasst. Eine Übersicht in der Literatur liefern hierzu Kubaschewski [40], Cornell [41] und Landolt-Börnstein [33]. Im Weiteren werden die Eisenoxide im Einzelnen diskutiert, dabei wird auch auf das Phasendiagramm (Abb. 2.3) und die physikalischen Parameter näher eingegangen.

	<b>Wüstit</b> <b>FeO</b>	<b>Magnetit</b> <b>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	<b>Maghemit</b> <b>γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>Hämatit</b> <b>α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>
<b>Struktur</b>	kubisch	kubisch	kubisch	trigonal
<b>Raumgruppe</b>	Fm3m	Fd3m	Fd3m <sup>#</sup>	R-3m
<b>Gitterparameter</b> [nm]	a = 0.4302	a = 0.839	a = 0.834	a = 0.5034 c = 1.3752
<b>Dichte, [g/cm<sup>3</sup>]</b>	5.99	5.18	4.87	5.26
<b>Farbe</b>	schwarz	schwarz	dunkelbraun	rotbraun
<b>Magnetismustyp</b>	antiferromagn.	ferrimagn.	ferrimagn.	schwach ferromagn. oder antiferromagn.
<b>T<sub>C</sub> [K]</b>	-	850	820-1020	956
<b>T<sub>N</sub> [K]</b>	198-211	-	-	-
<b>T<sub>M</sub> [K]</b>	-	-	-	260-263
<b>M<sub>S</sub> (300 K) [A/m]</b>	-	476-518	292-390	1.6
<b>μ [μ<sub>B</sub>]</b>	4	4.1	5	4.9
<b>Ionisationsgrad</b>	Fe <sup>2+</sup> , O <sup>2-</sup>	Fe <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , O <sup>2-</sup>	Fe <sup>3+</sup> , O <sup>2-</sup>	Fe <sup>3+</sup> , O <sup>2-</sup>

**Tabelle 2.2:** Die strukturellen, chemischen und magnetischen Eigenschaften von Eisenoxide. Quellen: [31], [33], [38], [40], [41], [42], [43].

### Wüstit: FeO

Das Wüstit kristallisiert in einer NaCl-Struktur [41]. Es bildet eine kubische Struktur, die aus zwei ineinander geschobenen kubisch flächenzentrierten Gittern aus Fe<sup>2+</sup>- und O<sup>2-</sup>-Ionen besteht. In Abb. 2.4 ist die Einheitszelle des Wüstits dargestellt.



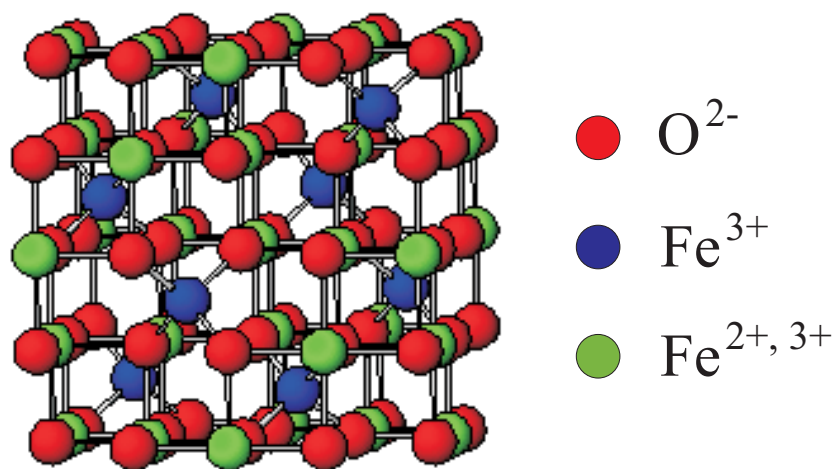
**Abb. 2.4:** Einheitszelle des Wüstits (FeO). Die Zelle besteht aus zwei ineinander geschobenen fcc-Gittern aus Fe<sup>2+</sup>- und O<sup>2-</sup>-Ionen.

Das Wüstit ist nur bei Temperaturen über 840 K und oberhalb des Drucks von 10 MPa [41] thermodynamisch stabil [33], [41] (siehe auch Abb. 2.3). Durch langsames Abkühlen zerfällt Wüstit in metallisches Eisen und Magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Eine bei Zimmertemperatur metastabile FeO-Phase kann durch Abschrecken aus der Gleichgewichtsphase (oberhalb 840 K) erhalten werden. Das Wüstit ist bei Zimmertemperatur antiferromagnetisch [41] und besitzt ein magnetisches Moment per Atom von  $4\mu_B$  [43]. Oberhalb der Néel-Temperatur von  $T_N = 198 \text{ K}$  wird es paramagnetisch.

### Magnetit: $\text{Fe}_3\text{O}_4$

Magnetit gehört zur Klasse der Ferrite und hat eine inverse Spinell-Struktur [33] und kann nach der allgemeinen Formel für Spinelle auch als  $\text{Fe}^{3+}[\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{2+}]\text{O}_4$  geschrieben werden - dargestellt in Abb. 2.1.2 - mit einem Gitterparameter  $a = 0.839 \text{ nm}$  [33], [41].

Die 32 Sauerstoffatome der Einheitszelle bilden ein fcc-Untergitter [44], dessen Zwischengitterplätze von zwei Arten von Eisenionen ( $\text{Fe}^{2+}$  und  $\text{Fe}^{3+}$ ) besetzt sind. Die  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen besetzen die Hälfte der vorhandenen Oktaederlücken und ein Achtel der vorhandenen Tetraederlücken.



**Abb. 2.5:** Einheitszelle des Magnetits ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Man unterscheidet hier zwischen zweiwertigem ( $\text{Fe}^{2+}$ ), das Tetraederlücken besetzt, und dreiwertigem ( $\text{Fe}^{3+}$ ), das sowohl Tetraeder- als auch Oktaederlücken besetzt, Eisen. Die Einheitszelle beinhaltet 8  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen, 16  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen und 32  $\text{O}^{2-}$ -Ionen. Quelle: <http://wikis.lib.ncsu.edu/images/3/34/>.

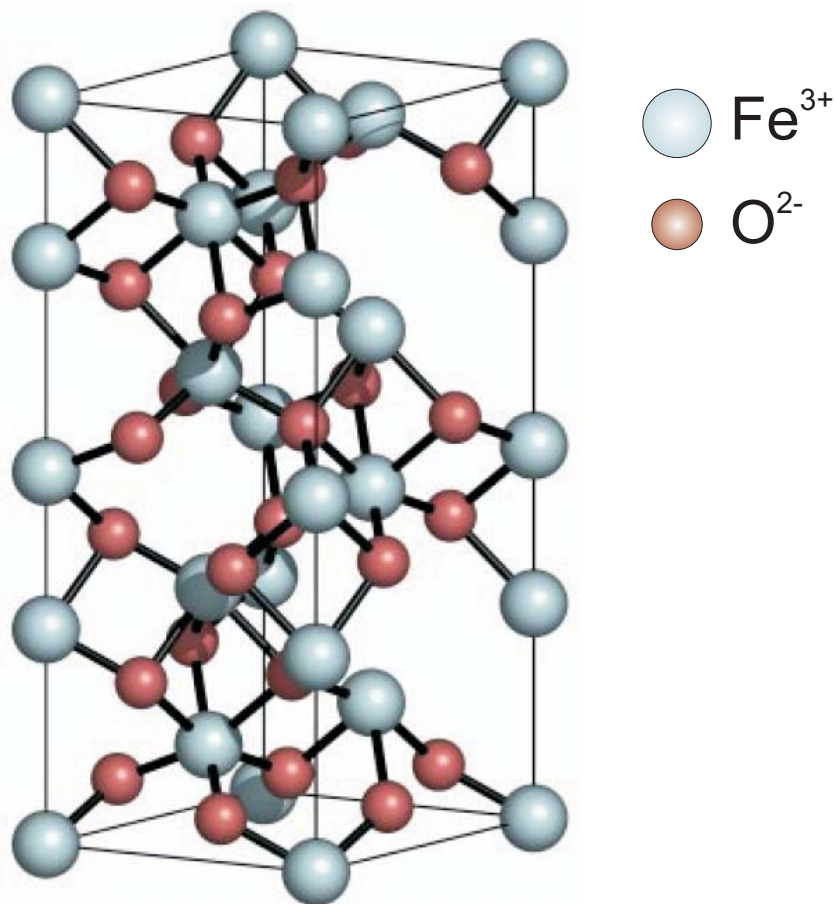
Die Austauschwechselwirkung zwischen den oktaedrisch und tetraedrisch mit Sauerstoff koordinierten Eisenionenplätzen (grün und blau markiert in Abb. 2.5) stark negativ. Die Wechselwirkung zwischen den Ionen auf den gleichen Untergitterplätze ist schwach positiv. Aufgrund dessen ist Magnetit bei Zimmertemperatur stark ferrimagnetisch, das heisst, die Spinmomente der Eisenionen sind antiparallel ausgerichtet, besitzen aber ein resultierendes Netto-

moment von  $4.1\mu_B$  [33], [41], und es gibt eine spontane Magnetisierung. Die Sauerstoffatome besitzen keine ungepaarten Elektronen und liefern somit keinen Beitrag zum magnetischen Moment. Die Curie-Temperatur von Magnetit liegt bei 850 K [41], [45].

Bei der weiteren Oxidation bei Raumtemperatur wandelt sich Magnetit zu Maghemit ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) um, weil bei Temperaturen unter 600 K die thermische Energie nicht ausreichend ist, um das Sauerstoffuntergitter umzulagern.

### Hämatit: $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Hämatit ist das am längsten bekannte Eisenoxid. Es ist thermodynamisch sehr stabil (siehe Abb. 2.3) und ist somit als Endprodukt der Reaktionsketten vieler anderer Eisenoxide zu finden. Es hat die gleiche Stöchiometrie wie das Maghemit ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), unterscheidet sich von diesem in der Kristallstruktur. Hämatit kristallisiert unter Normalbedingungen in der Korundstruktur. In Abb. 2.6 ist die hexagonale Einheitszelle des Hämatits dargestellt.



**Abb. 2.6:** Hexagonale Einheitszelle des Hämatits ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). Quelle: [46].

Die hexagonale Einheitszelle weist die Gitterparameter von  $a = 0.5034\text{ nm}$  und  $c = 1.375\text{ nm}$  auf [41], [47]. Die Struktur besteht aus verzerrten  $\text{O}_6$ -Oktaedern, deren Zentren zu  $2/3$  mit

jeweils einem  $\text{Fe}^{3+}$ -Ion besetzt sind, so dass nicht alle Eisenatome in einer Ebene liegen.

Hämatit zeigt in Abhängigkeit von der Temperatur und Kristallgröße ein unterschiedliches magnetisches Verhalten [41], [48]. Es ist schwach ferromagnetisch [33] bei Raumtemperatur mit dem magnetischen Moment pro Atom von  $4.9\mu_B$  und paramagnetisch oberhalb der Curie-Temperatur  $T_C$ . Unterhalb der Temperatur  $T_M = 260 \text{ K}$  (sog. Morin-Temperatur, bei der eine Umwandlung von ferro- nach antiferromagnetisch stattfindet) verhält sich Hämatit antiferromagnetisch [31].

### Maghemit: $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Neben den bekannten Eisenoxiden (Wüstit, Magnetit und Hämatit) existiert im Fe-O-System noch ein weiteres Oxid. Es handelt sich um Maghemit ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). Maghemit ist ein Abbauprodukt des Magnetits:  $2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow 3\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , oder ein Produkt von Heizprozessen anderer Eisenoxide und ist daher in keinem Phasen-Diagramm zu finden.

Es kristallisiert im kubischen Kristallsystem, ähnlich wie beim Magnetit, mit dem Gitterparameter von  $a = 0.834 \text{ nm}$  und mit der chemischen Zusammensetzung  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Maghemit ist bei Raumtemperatur ferrimagnetisch und besitzt ein magnetisches Moment von  $5\mu_B$  pro Atom [42]. Seine Curie-Temperatur  $T_C$  ist jedoch unbekannt und liegt im Temperaturbereich von 820 bis 1020 K. Die genaue Bestimmung von  $T_C$  ist schwierig, weil sie oberhalb des Temperaturbereiches der Maghemits-Phase liegt [33], [40]. Es wandelt sich bei Temperaturen zwischen 650 K und 900 K zu Hämatit um.

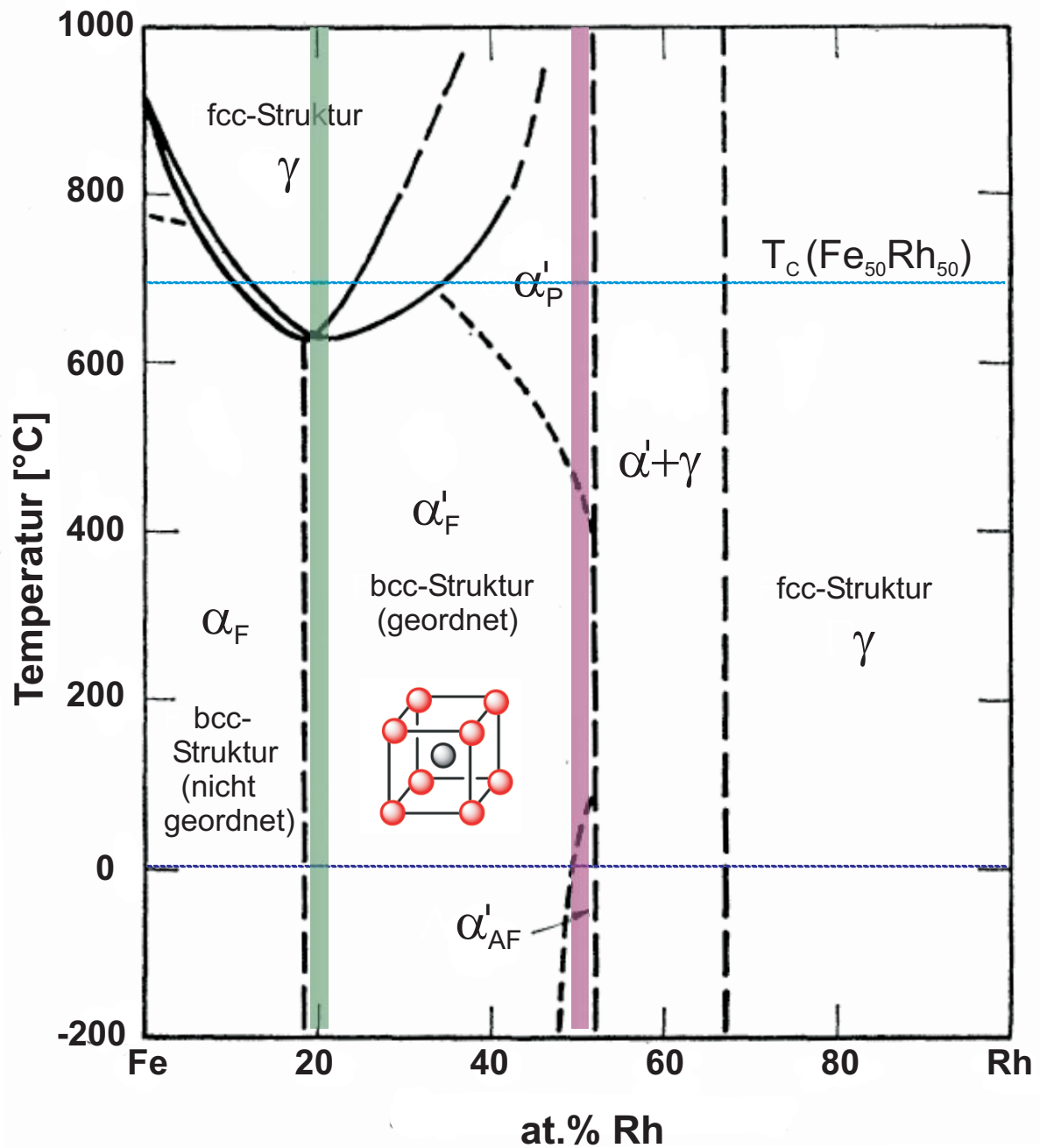
### 2.1.3 Eisen-Rhodium-Legierungssystem

Im Rahmen dieser Arbeit wurden FeRh-Kern/Hülle-Nanopartikel untersucht, daher wird in diesem Kapitel auf die strukturellen und magnetischen Eigenschaften des Fe-Rh-Systems eingegangen. Das System Fe-Rh wurde aufgrund der interessanten und vielfältigen strukturellen und magnetischen Eigenschaften im Bezug auf Zusammensetzung, Temperatur, Partikelgröße und Herstellungsmethode ausgewählt [31], [35], [40], [47], [49], [50], [51], [52], [53], [54], [55].

Rhodium ist ein Übergangsmetall und gehört zusammen mit Kobalt und Iridium zur 9. Hauptgruppe des Periodensystems. Es hat eine charakteristisch geringe chemische Reaktivität und eine hohe katalytische Aktivität. Daher wird Rhodium oft in Form von Legierungen (z.B. FeRh-Legierung) als Katalysator eingesetzt.

Das Phasendiagramm des binären FeRh-Legierungssystems nach Shirane *et al.* [35] ist in Abb. 2.7 dargestellt. Obwohl das Phasendiagramm aus den Jahren 1963 stammt, ist es immer noch aktuell. Trotz der interessanten magnetischen Eigenschaften, wurde bis jetzt nur ein Teil dieses Systems untersucht. Die späteren Phasendiagramme wie z. B. von Kubaschewski [40]

und Massalski [47] basieren auf den früheren Untersuchungen der Fe-Rh-Legierung von Shirane *et al.* [35] und Chao *et al.* [50].



**Abb. 2.7:** Phasendiagramm des Legierungssystems Fe-Rh. Die für diese Arbeit interessanten Legierungen sind  $Fe_{80}Rh_{20}$  (grün markiert), die an der Grenze zwischen der chemisch ungeordneten und chemisch geordneten fcc-Phase liegt, und  $Fe_{50}Rh_{50}$  (violett). Quelle: [35].

In Abb. 2.7 ist zu erkennen, dass die Fe-Rh-Legierung im Bereich von 0-20 Atomprozent (at.%) von Rh in der chemisch ungeordneten bcc-Struktur ( $\alpha_F$ ) vorliegt, während es zwischen 20 und 50 at.% Rh in eine chemisch geordnete bcc-Struktur ( $\alpha'_F$ ) mit einem Gitterparameter von

$a = 0.253 \text{ nm}$  [54] übergeht. Die Grenze zwischen der chemisch ungeordneter und geordneter bcc-Struktur liegt bei ca. 20 at.% Rh und ist in Abb. 2.7 mit der grünen Linie markiert.

Die  $\text{Fe}_x\text{Rh}_{100-x}$ -Legierung, sowohl  $\alpha_F$ -Phase als auch  $\alpha'_F$ -Phase, ist ferromagnetisch [35], [47], [49]. Das mittlere magnetische Moment nimmt mit steigendem Rh-Anteil (bis ca. 20-25 at.%) zu und erreicht einen Wert von  $2.9\mu_B$  pro Eisenatom [35].

Die  $\text{Fe}_{50}\text{Rh}_{50}$ -Legierung (in Abb. 2.7 violett markierter Bereich) ist im Grundzustand antiferromagnetisch [31], [35], [47], [49]. Oberhalb der Umwandlungstemperatur ( $T_{krit} = 350 \text{ K}$  [31]) wird sie ferromagnetisch (Phasenübergang 1.Ordnung) und geht schließlich bei  $T_C = 700 \text{ K}$  (blaue Linie in Abb. 2.7) in einen paramagnetischen Zustand über [56]. Dieser Übergang ist mit einer Gitterparametervergrößerung von  $0.2988 \text{ nm}$  auf  $0.2996 \text{ nm}$  (ca. 0.3%) verbunden [57], [58]. Das lokale Moment der Eisenatome beträgt  $3.2\mu_B$  pro Atom [31], [35], [49], das Moment der Rhodiumatome ist vernachlässigbar klein [59]. Im ferromagnetischen Zustand entsteht aber ein induziertes Moment von  $0.7\text{--}1\mu_B$  [49], [60].

Die  $\text{Fe}_x\text{Rh}_{100-x}$ -Legierungen mit  $x < 50$  liegen in einer fcc-Struktur vor (siehe Abb. 2.7) und sind nicht magnetisch [35], [40].

In dieser Arbeit wurden Nanopartikel mit einer Komposition von  $\text{Fe}_{50}\text{Rh}_{50}$  und  $\text{Fe}_{80}\text{Rh}_{20}$  untersucht. Die Nanopartikel liegen nicht als Legierung, sondern als Kern/Hülle-Nanopartikel vor. Je nach Synthesart (Abschnitt 5.2.1) besitzen die Nanopartikel entweder einen Rh-reichen oder Fe-reichen Kern mit einer Fe-reichen bzw. Rh-reichen Hülle. Somit können sie sich in ihren Eigenschaften deutlich von denen in Legierungen unterscheiden, z. B. für  $\text{Fe}_{80}\text{Rh}_{20}$ -Nanopartikel mit Rh-Kern wurde ein Moment pro Eisenatom von  $1.3\mu_B$  gemessen [54].



## 2.2 Para- und ferromagnetische Resonanz

Die Voraussetzung für die magnetische Resonanz ist das Vorhandensein eines magnetischen Moments  $\vec{\mu}$  bzw. eines Spins  $\vec{S}$ :

$$\vec{\mu} = -g\mu_B\vec{S} = \hbar\gamma\vec{S} \quad (2.1)$$

mit dem Bohrschen Magneton  $\mu_B$ , dem  $g$ -Faktor und dem gyromagnetischen Verhältnis  $\gamma$ . Die Atome eines Paramagneten besitzen ein permanentes magnetisches Dipolmoment  $\vec{\mu}$ , welches durch den Bahndrehimpuls  $\vec{L}$  und den Spin  $\vec{S}$  ungepaarter Elektronen erzeugt wird [61]. Befindet sich eine paramagnetische Substanz in einem homogenen konstanten Magnetfeld  $\vec{B}_0$ , so übt das Magnetfeld ein Drehmoment  $\vec{D} = \vec{\mu} \times \vec{B}_0$  auf das magnetische Moment  $\vec{\mu}$  aus. Die energetische Entartung der Spineigenzustände wird aufgehoben (sog. Zeeman-Effekt) (Abb. 2.8). Die Energieaufspaltung der Zeeman-Niveaus mit  $S = 1/2$  ist  $\Delta E = g\mu_B B_0$ .

Wird in das System ein Mikrowellenfeld eingekoppelt und entspricht dessen Energie  $\hbar\omega$  der Aufspaltungsenergie, spricht man von Resonanz:

$$\Delta E = g\mu_B B_0 = \hbar\omega \quad (2.2)$$

Gl. 2.3 ist die fundamentale Bedingung für magnetische Resonanzabsorption: eine einstrahlte elektromagnetische Welle der Frequenz  $\nu = \omega/2\pi$  wird absorbiert wenn  $\omega = \omega_L$  ist, d. h.:

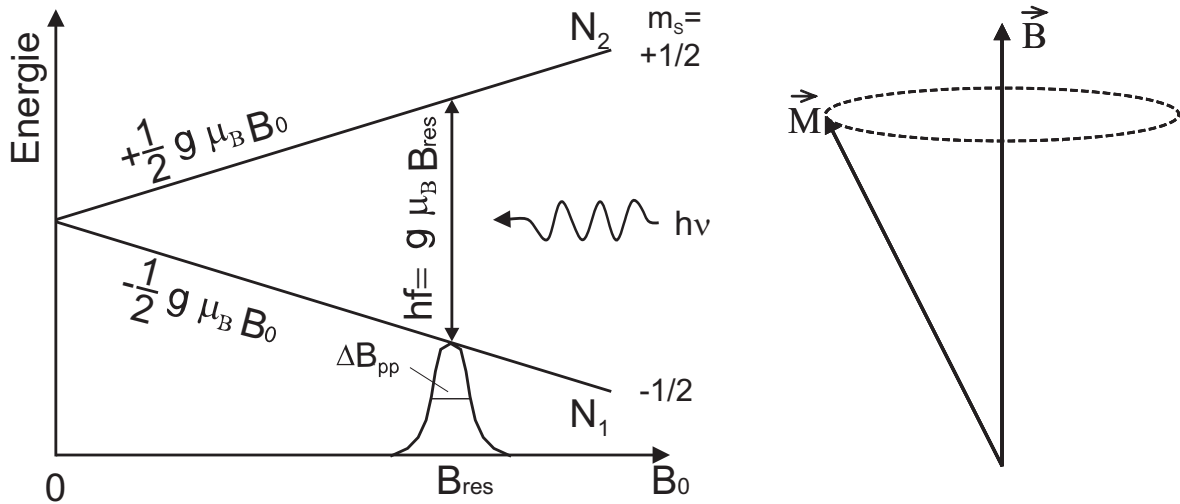
$$\omega_L = \frac{g\mu_B}{\hbar} B_{res} = \gamma B_{res} \quad (2.3)$$

wobei  $\omega_L$  die Larmorfrequenz ist. Während in einem Paramagnetikum die Spins weitgehend unabhängig voneinander präzidieren können, stehen in einem Ferromagnetikum alle Spins in einer eindomänigen Probe aufgrund der starken Austauschkopplung parallel. Die Spins in einem Ferromagnetikum präzidieren kohärent um die Richtung des angelegten Magnetfeldes.

Die kooperative Erscheinung des Ferromagnetismus wird quantenmechanisch durch die effektive Kopplung zwischen den Spins verschiedener Atome im Kristall durch das Heisenbergmodell beschrieben [62]. Die Energie der Wechselwirkung zwischen zwei Atomen  $i$  und  $j$  mit Spin  $S_i$  und  $S_j$  ist

$$U = -2J_{ij}\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (2.4)$$

wobei  $J_{ij}$  das Austauschintegral ist, welches mit der Überlappung der Ladungsverteilungen in den Atomen  $i$  und  $j$  zusammenhängt.



**Abb. 2.8:** links: Aufspaltung des Zeeman-Energieniveaus im Magnetfeld. Grundprinzip der Elektronen-spinresonanz. rechts: Präzession der Magnetisierungsvektor um die Magnetfeldachse.

Die Ladungsverteilung bzw. die Austauschenergie eines System aus zwei Spins hängt davon ab, ob die Spins parallel oder antiparallel zueinander stehen<sup>1</sup>.

Durch Ableiten der freien Energiedichte  $F$  (Abschnitt 2.3) erhält man nach Vonsovskii [63] folgenden Ausdruck für die allgemeine ungedämpfte Resonanzbedingung in sphärischen Koordinaten:

$$\left(\frac{\omega}{\gamma}\right)^2 - \frac{F_{\theta\theta}F_{\varphi\varphi} - F_{\theta\varphi}^2}{M^2 \sin^2 \theta} = 0 \Rightarrow \frac{\omega}{\gamma} = \frac{1}{M_S \sin \theta} \sqrt{F_{\theta\theta}F_{\varphi\varphi} - F_{\theta\varphi}^2} \quad (2.5)$$

hier ist  $\theta$  der Polar- und  $\varphi$  der Azimuthalwinkel des Koordinatensystems (Abb. 2.9, rechts).

Wenn eine Probe in einem externen Magnetfeld homogen magnetisiert ist, stellt sich im zeitlichen Mittel die Magnetisierung  $\vec{M}_0$  parallel zum externen Feld ein. Die Zeitabhängigkeit der Magnetisierung für nicht wechselwirkende Nanopartikel kann durch die Bewegungsgleichung (Landau-Lifschitz-Gleichung) beschrieben werden.

Zunächst sei nur ein externes Feld parallel zur z-Achse angelegt. Es sei noch keine Mikrowellen, keine Dämpfung und keine internen Felder vorhanden. Die Magnetisierung dreht sich in einer Kreisbahn um die durch das Feld gegebene z-Achse mit der Larmor-Frequenz. Die Bewegungsgleichung für die Magnetisierung  $\vec{M}$  lautet:

<sup>1</sup>Sind zwei Spins parallel, so können die Elektronen nach dem Pauli-Prinzip nicht zur selben Zeit am selben Ort sein. Die Wellenfunktionen der beiden Spins müssen antisymmetrisch sein. Für den Fall, dass zwei Spins antiparallel sind, sind die Wellenfunktionen symmetrisch.

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = -\gamma \left[ \vec{M} \times \vec{B}_{eff} \right] \quad (2.6)$$

Das heißt, die zeitliche Änderung der Magnetisierung ist proportional zum Kreuzprodukt aus Magnetisierung und dem effektiven Magnetfeld  $\vec{B}_{eff} = \vec{B}_0 + \vec{B}(t) + \vec{B}_A$ , wobei  $B_0$  das äußere angelegte Feld ist,  $B(t)$  ein zeitabhängiges Feld und  $B_A$  das Anisotropiefeld der Probe. Die Gl. 2.6 beschreibt die Präzessionsbewegung des Magnetisierungsvektors um die Feldachse. In der Gleichung ist keine Dämpfung berücksichtigt, d. h., dass die Magnetisierung für alle Zeiten um die Feldachse präzediert und sich somit niemals parallel zum angelegten Feld einstellt, wie in Abb. 2.8.

### 2.2.1 Magnetische Relaxation

Im Realfall wird die Bewegung des Magnetisierungsvektors gedämpft, d.h. x- und y-Komponente werden immer kleiner, bis die Magnetisierung parallel zur z-Achse gerichtet ist (Abb. 2.9, links). L. D. Landau und E. M. Lifshitz (1935) haben eine phänomenologische Bewegungsgleichung (LL-Gleichung) für die Bewegung des Magnetisierungsvektors mit Dämpfung, die versucht die Magnetisierung in die Gleichgewichtsposition zu bringen, aufgestellt:

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = -\gamma [\vec{M} \times \vec{B}_{eff}] + \frac{\lambda}{M^2} \left[ \vec{M} \times \left[ \vec{M} \times \vec{B}_{eff} \right] \right] \quad (2.7)$$

Der zweite Term in der Gleichung 2.7 wird als Relaxations- bzw. Dämpfungsterm bezeichnet. Der Parameter  $\lambda$  steht hier für die „Relaxationsfrequenz“ und charakterisiert die Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen magnetischen Momenten eines Ferromagneten. Öfters wird die LL-Gleichung in einer anderen Form geschrieben:

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = -\gamma [\vec{M} \times \vec{B}_{eff}] + \gamma \frac{\alpha}{M} \left[ \vec{M} \times \left[ \vec{M} \times \vec{B}_{eff} \right] \right] \quad (2.8)$$

T. L. Gilbert (1955) schlug eine andere Form der Bewegungsgleichung vor, wobei die Dämpfung als proportional zur Änderungsrate des Magnetisierungsvektors angenommen wird. Analog zur klassischen Mechanik wird diese viskose Dämpfung genannt:

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = -\gamma^* [\vec{M} \times \vec{B}_{eff}] + \frac{\alpha_G}{M} \left[ \vec{M} \times \frac{d\vec{M}}{dt} \right] \quad (2.9)$$

wobei  $\gamma^* > 0$  und  $\alpha_G > 0$ . Die Gilbert-Gleichung kann in die LL-Gleichung umgewandelt werden, indem man die Gleichung vektoriell<sup>2</sup> mit  $\vec{M}$  multipliziert:

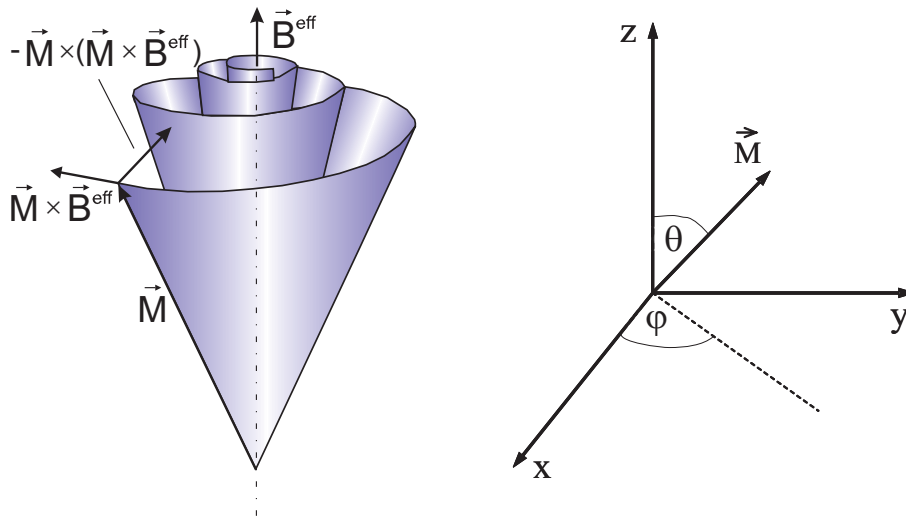
$$\begin{aligned} \left[ \vec{M} \times \frac{d\vec{M}}{dt} \right] &= -\gamma^* \left[ \vec{M} \times \left[ \vec{M} \times \vec{B}_{eff} \right] \right] + \frac{\alpha_G}{M} \vec{M} \times \left[ \vec{M} \times \frac{d\vec{M}}{dt} \right] \\ &= -\gamma^* \vec{M} \times \left[ \vec{M} \times \vec{B}_{eff} \right] + \frac{\alpha_G}{M} \left[ \vec{M} \cdot \frac{d\vec{M}}{dt} \right] \vec{M} - \alpha_G \vec{M} \frac{d\vec{M}}{dt} \\ &= -\gamma^* \vec{M} \times \left[ \vec{M} \times \vec{B}_{eff} \right] - \alpha_G \vec{M} \frac{d\vec{M}}{dt} \end{aligned} \quad (2.10)$$

beim substituieren von Gl. 2.9 in Gl. 2.10 folgt

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = -\frac{\gamma^*}{1 + \alpha_G^2} \left[ \vec{M} \times \vec{B}_{eff} \right] + \frac{\alpha_G}{M} \frac{\gamma^*}{1 + \alpha_G^2} \left[ \vec{M} \times \left[ \vec{M} \times \vec{B}_{eff} \right] \right] \quad (2.11)$$

Für sehr kleine  $\alpha$  ( $\alpha \leq 1$ ) sind die Dämpfungsfaktoren in den LL- und Gilbert-Gleichungen gleich:  $\alpha_G = \alpha$  und  $\gamma^* = \gamma (1 + \alpha_G^2)$ .

Für die Interpretation der Resonanzspektren sind die LL- und Gilbert-Gleichung äquivalent, weil die Werte für die Dämpfungskonstante im Bereich  $0 < \alpha < 0.1$  liegen<sup>3</sup>. In diesem Fall kann  $\gamma^*$  durch  $\gamma$  ersetzt werden. Mehr Details zur magnetischen Relaxation findet man in folgenden Referenzen [63], [64], [65], [66], [67], [68].



**Abb. 2.9:** links: Präzession des Magnetisierungsvektors unter Berücksichtigung der Dämpfung. Quelle: [65] rechts: Koordinatensystem mit Eulerschen Winkeln.

<sup>2</sup>Das doppelte Vektorprodukt wird gemäß  $\left[ \vec{a} \times \left[ \vec{b} \times \vec{c} \right] \right] = \vec{b}(\vec{a} \cdot \vec{c}) - \vec{c}(\vec{a} \cdot \vec{b})$  berechnet

<sup>3</sup>Falls  $\alpha > 1$  ist, soll die Gilbert-Gleichung 2.9 verwendet werden

### 2.2.2 Herleitung der Resonanzbedingung

In diesem Abschnitt wird gezeigt, wie sich die Magnetisierung unter speziellen Bedingungen ändert. Hier wird die LL-Gleichung unter bestimmten Annahmen (einfacher bzw. allgemeiner Fall) gelöst. Die Herleitung der Resonanzbedingung wurde nach Ref. [63,65] reproduziert.

- Annahme a):  $\vec{b}_{rf} = 0$  und  $\alpha = 0$

Es seien kein Mikrowellenfeld  $\vec{b}_{rf}$  und keine Dämpfung  $\alpha$  vorhanden. Das äußere Magnetfeld  $\vec{B} = B_0 \vec{e}_z$  ist parallel zur z-Achse angelegt. Zur Lösung der Bewegungsgleichung 2.6 ist es sinnvoll in sphärische Koordinaten überzugehen (Abb. 2.9, rechts). Die Gl. 2.6 lässt sich folgendermaßen lösen:

$$\begin{aligned}\vec{M} &= (m_x \vec{e}_x + m_y \vec{e}_y + m_z \vec{e}_z) e^{i\omega t} + M_s \vec{e}_z \\ i\omega m_x &= -\gamma B_0 m_y \\ i\omega m_y &= \gamma B_0 m_x \\ i\omega m_z &= 0\end{aligned}\tag{2.12}$$

Durch Auflösen nach  $m_i$  und mit Hilfe der Gl. 2.3 findet man  $m_y = -im_x$ . Mit  $-i = e^{-i\pi/2}$  gilt für die Magnetisierung:

$$\begin{aligned}\vec{M} &= (m_x \vec{e}_x - im_x \vec{e}_y) e^{i\omega t} + M_s \vec{e}_z = \\ &= m_x \cos \omega t \vec{e}_x + m_x \sin \omega t \vec{e}_y + M_s \vec{e}_z\end{aligned}\tag{2.13}$$

Die Magnetisierung dreht sich in einer Kreisbahn um die Feldachse mit der Larmor-Frequenz (Gl. 2.3).

- Annahme b):  $\vec{b}_{rf} = 0$  und  $\alpha \neq 0$

Jetzt ist eine Dämpfung  $\alpha$  vorhanden. Es gilt dann:

$$i\omega m_x = -(\gamma B_0 + i\omega \alpha_G) m_y - \gamma M_s b_{rf,y}$$

$$\begin{aligned} i\omega m_y &= \gamma M_S h_{rf,x} + (\gamma B_0 + i\omega\alpha_G)m_x \\ i\omega m_z &= 0 \end{aligned} \quad (2.14)$$

Nach Auflösen nach  $m_i$  folgt dann

$$\vec{M} = (m_x \vec{e}_x - im_x \vec{e}_x) \cdot \exp\left(i\frac{\omega_0}{1 + \alpha_G^2}t\right) \cdot \exp\left(-\alpha_G \frac{\omega_0}{1 + \alpha_G^2}t\right) + M_s \vec{e}_z \quad (2.15)$$

Die dimensionslose Größe  $\alpha_G$  ist die Gilbert-Dämpfung. Die Magnetisierung bewegt sich wieder auf einer Kreisbahn, wird aber gedämpft (Abb. 2.9, links).

- Annahme c):  $\vec{b}_{rf} \neq 0$  und  $\alpha \neq 0$

Es wird nun zusätzlich eine harmonisch schwingende Mikrowelle senkrecht zur Richtung des externen Magnetfeldes eingestrahlt, wobei das Mikrowellenfeld gegeben durch  $\vec{b}_{rf} = (b_{rf,x}\vec{e}_x + b_{rf,y}\vec{e}_y + b_{rf,z}\vec{e}_z) \cdot e^{i\omega t}$ . Somit erhält man:

$$\begin{aligned} m_x &= \frac{-i\omega\gamma M_S}{(\omega_0 + i\omega\alpha)^2 - \omega^2} b_{rf,y} - \frac{(\omega_0 + i\omega\alpha)\gamma M_S}{(\omega_0 + i\omega\alpha)^2 - \omega^2} b_{rf,x} \\ m_y &= \frac{i\omega\gamma M_S}{(\omega_0 + i\omega\alpha)^2 - \omega^2} b_{rf,x} - \frac{(\omega_0 + i\omega\alpha)\gamma M_S}{(\omega_0 + i\omega\alpha)^2 - \omega^2} b_{rf,y} \end{aligned} \quad (2.16)$$

So kann der Zusammenhang zwischen den zeitabhängigen Magnetisierungskomponenten und dem Mikrowellenfeld in Matrixform mit den Abkürzungen

$$\tilde{\chi} = -\frac{(\omega_0 + i\omega\alpha)\gamma M_s}{(\omega_0 + i\omega\alpha)^2 - \omega^2}$$

und

$$\tilde{\kappa} = -\frac{\omega\gamma M_s}{(\omega_0 + i\omega\alpha)^2 - \omega^2}$$

geschrieben werden:

$$\begin{pmatrix} m_x \\ m_y \\ m_z \end{pmatrix} = \underline{\underline{\chi}} \cdot \begin{pmatrix} b_{rf,x} \\ b_{rf,y} \\ b_{rf,z} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \tilde{\chi} & \tilde{\kappa} & 0 \\ -i\tilde{\kappa} & \tilde{\chi} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} b_{rf,x} \\ b_{rf,y} \\ b_{rf,z} \end{pmatrix} \quad (2.17)$$

wobei  $\underline{\chi}$  der Hochfrequenzsuszeptibilitätstensor ist. Der Realteil ( $\tilde{\chi}', \tilde{\kappa}'$ ) bzw. Imaginärteil ( $\tilde{\chi}'', \tilde{\kappa}''$ ) der komplexen Matricelemente  $\tilde{\chi}$  und  $\tilde{\kappa}$  beschreibt die Dispersion bzw. die Absorption des Mikrowellenfeldes:

$$\begin{aligned}\chi' &= -\frac{\gamma M_S \omega_0 (\omega_0^2 - \omega^2) + \gamma M_S \omega^2 \alpha^2 \omega_0}{(\omega_0^2 - \omega^2(1 + \alpha^2))^2 + 4\omega^2 \omega_0^2 \alpha^2}, \chi'' = -\frac{\gamma M_S \omega \alpha (\omega_0^2 + \omega^2(1 + \alpha^2))}{(\omega_0^2 - \omega^2(1 + \alpha^2))^2 + 4\omega^2 \omega_0^2 \alpha^2} \\ \kappa' &= \frac{\gamma M_S \omega (\omega_0^2 - \omega^2(1 + \alpha^2))}{(\omega_0^2 - \omega^2(1 + \alpha^2))^2 + 4\omega^2 \omega_0^2 \alpha^2}, \kappa'' = -\frac{2\gamma M_S \omega_0 \omega^2 \alpha}{(\omega_0^2 - \omega^2(1 + \alpha^2))^2 + 4\omega^2 \omega_0^2 \alpha^2}\end{aligned}\quad (2.18)$$

Der Imaginärteil des Hochfrequenzsuszeptibilitätstensors  $\chi''$  ist proportional zu der in dem System absorbierten Leistung (Abschnitt 3.2.1).

## 2.3 Magnetische Anisotropie

Unter magnetischer Anisotropie versteht man die Energie, die aufgewandt werden muss, um die Magnetisierung von einer leichten Richtung in eine schwere Richtung zu drehen [63], [69]. In ferromagnetischen Systemen hängt die freie Energiedichte  $F$  von der Orientierung der Magnetisierung bezüglich eines angelegten Magnetfeldes ab. Die leichte Richtung der Magnetisierung bzw. das Minimum der freien Energiedichte wird durch die Form der Probe und der Richtung der Magnetisierung bezüglich der kristallographischen Achsen bestimmt. Der anisotrope Anteil des magnetischen Anteils der freien Energie setzt sich zusammen aus:

$$F = F_{Zeeman} + F_{cryst} + F_{shape} + F_{surf} \quad (2.19)$$

Hier unterscheidet man zwischen Kristallanisotropie  $F_{cryst}$ , die durch Spin-Bahn-Wechselwirkung hervorgerufen wird, der Formanisotropie  $F_{shape}$ , die durch Dipol-Dipol-Wechselwirkung verursacht wird und der Oberflächenanisotropie  $F_{surf}$ , die durch Symmetriebruch entsteht.

Der Term  $F_{Zeeman} = -\vec{M} \cdot \vec{B}$  beschreibt die Aufspaltung der Energieniveaus im Magnetfeld  $B \neq 0$  (siehe Abschnitt 2.2). Der Zeeman-Term ist der einzige, der vom externen Magnetfeld - sofern man Magnetostriktionseffekte vernachlässigt - abhängt und wird hier nicht näher betrachtet. Im Weiteren werden die Anisotropiebeiträge im Einzelnen diskutiert.

### 2.3.1 Magnetokristalline Anisotropie

Die Ursache der magnetokristallinen Anisotropie liegt an der Spin-Bahn-Kopplung [62], [70]. Der Spin  $s$  und Bahndrehimpuls  $l$  bei den Übergangsmetallen, wie Fe, Co, Ni, werden durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung zum Gesamtdrehimpuls  $j$  gekoppelt.

$$j = l + s \quad (2.20)$$

Wird das Spinmoment durch ein externes Feld aus der leichten Richtung herausgedreht, wird über die Spin-Bahn-Kopplung auch das Bahnmoment beeinflusst. Das Bahnmoment ist jedoch mit dem Gitter gekoppelt und somit erfordert seine Rotation zusätzliche Energie, die somit von der Richtung relativ zum Gitter abhängig ist. Dadurch erhalten Kristalle bevorzugte leichte bzw. schwere Richtung der Magnetisierung. In einem Kristall mit kubischer Symmetrie ergibt sich für die magnetokristalline Anisotropieenergiedichte [62], [64], [69], [71], [72]:

$$F_{cub} = K_0 + K_2(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) + K_4(\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2) + \dots \quad (2.21)$$



hier sind  $K_2$  und  $K_4$  die kubischen Anisotropiekonstanten [71] und  $\alpha_i = \frac{M_i}{M}$  sind die Richtungskosinusse der spontanen Magnetisierung bezüglich des Koordinatensystems des Kristalls (siehe Abb. 2.9, rechts). Sie sind mit dem Polar-  $\theta$  bzw. Azimutwinkel  $\phi$  über die Beziehung  $(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3) = (\sin \theta \cos \phi, \sin \theta \sin \phi, \cos \theta)$  verknüpft. Aus Normierungsgründen gilt  $\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 = 1$ . Durch Symmetrieüberlegung ergibt sich im Falle uniaxialer Anisotropie, die für Nanopartikel eher in Betrachtung kommt:

$$F_{uni} = K_0 + K_2 \sin^2 \theta + K_4 \cos^4 \theta \quad (2.22)$$

Ohne Spin-Bahn-Kopplung wäre die Magnetisierung eines Körpers isotrop.

### 2.3.2 Formanisotropie

Der nächste relevante Anisotropiebeitrag ist die Formanisotropie [71], die ihre physikalische Ursache in der klassischen Dipol-Dipol-Wechselwirkung hat. An der Oberfläche eines magnetisierten Körpers bilden sich magnetische Dipole aus, die ein Streufeld  $B_d$  erzeugen. Im Falle der kleinen Nanopartikel wird die Verteilung des Feldes in Form eines Ellipsoids beschrieben. Die Energie einer Probe in ihrem eigenen Streufeld bewirkt einen Beitrag zur magnetischen Anisotropie und ist gegeben durch [63], [73]:

$$E_d = -\frac{1}{2} \int \vec{M} \cdot \vec{B}_d dV \quad (2.23)$$

$$\vec{B}_d = \underline{\underline{N}} \mu_0 \vec{M} \quad (2.24)$$

wobei  $\vec{B}_d$  das Entmagnetisierungsfeld beschreibt und  $\underline{\underline{N}}$  der Entmagnetisierungstensor ist, der nur von der Form des Ellipsoids abhängt, symmetrisch ist und dessen Achsen den Hauptachsen des Ellipsoids entsprechen [74]. In einer beliebigen Richtung kann man den Entmagnetisierungstensor nach den Richtungskosinussen  $\alpha_i$  in Bezug auf die Hauptachsen umschreiben:

$$N = N_{xx} \alpha_1^2 + N_{yy} \alpha_1^2 + N_{zz} \alpha_1^2 \quad (2.25)$$

Für die Komponenten  $N_i$  des Entmagnetisierungstensor gilt  $\sum N_i = 1$  [75]. In Tabelle 2.3 sind die Entmagnetisierungstensorkomponenten für unterschiedliche Probengeometrien zusammengefasst.

Die Formanisotropie eines Volumens lässt sich nun folgendermaßen beschreiben [71]:

$$F_{shape} = \frac{E_d}{V} = \frac{1}{2} \vec{M}^2 (N_{xx} \alpha_1^2 + N_{yy} \alpha_2^2 + N_{zz} \alpha_3^2) \quad (2.26)$$

	$N_{xx}$	$N_{yy}$	$N_{zz}$
<b>Kugel</b>	1/3	1/3	1/3
<b>Zylinder,    z</b>	1/2	1/2	0
<b>dünne Film in (x, y)-Ebene</b>	0	0	1

**Tabelle 2.3:** Komponenten des Entmagnetisierungstensors für verschieden Körpergeometrien.

### 2.3.3 Effektive Anisotropie

An einer Oberfläche/Grenzfläche ändert sich das Kristallfeld und somit ändert sich auch die Anisotropie. Bei Nanopartikeln mit hohem Oberflächenanteil (bis zu 60-70%) muss auch die Oberflächenanisotropie berücksichtigt werden. Diese Art der Anisotropie entsteht durch den Bruch der lokalen Symmetrie [76], [77], [78].

Die Atome an Oberflächen und Grenzflächen ferromagnetischer Kristalle befinden sich im Vergleich zu den Volumenatomen in reduzierter Symmetrie, weil deren lokale Umgebung sich von denen im Volumen unterscheidet. In Abb. 2.10 ist die Oberfläche eines sphärischen Nanopartikels gezeigt. In Wirklichkeit stellt diese Form einen abgeschnittenen Kuboktaeder dar [10], [79]. Die Atome an den Kanten, Ecken und verschiedenen Facetten haben unterschiedliche Koordinationszahlen zu ihren nächsten Nachbarn. Dies führt zu unterschiedlichen Oberflächenanisotropiebeiträgen [3].

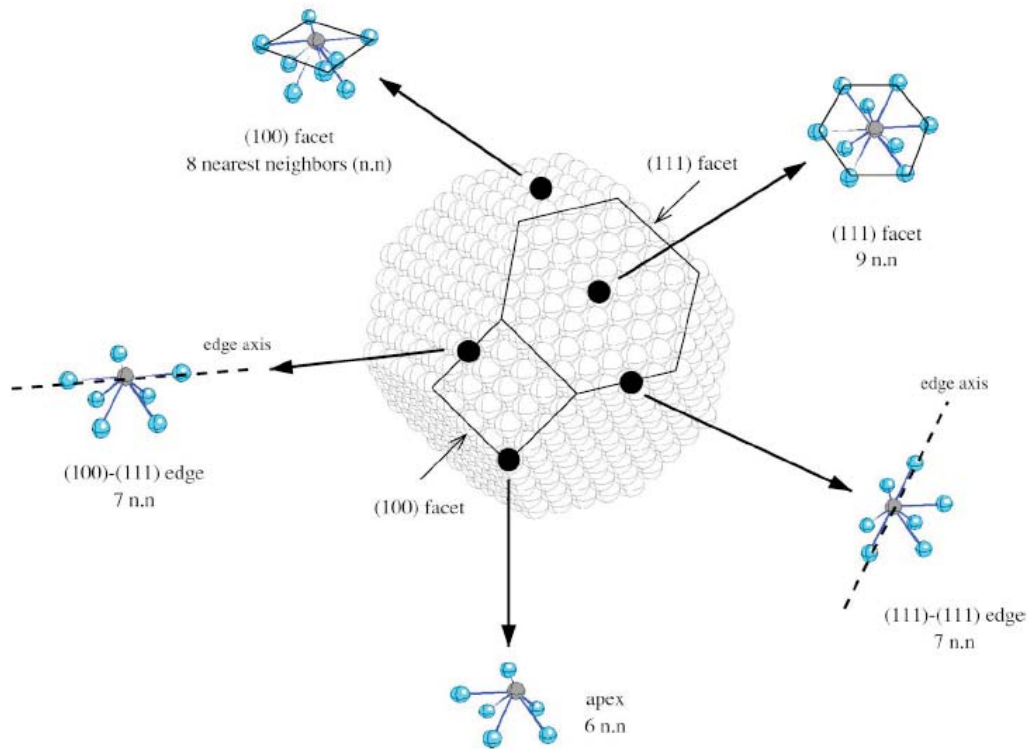
Die Oberflächenanisotropieenergie muss daher auf einem gegebenen Atom unter Berücksichtigung der Paar-Wechselwirkung  $L(\vec{m} \cdot \vec{r})$  zu seinen nächsten Nachbarn berechnet werden. Dabei ist  $L$  die Néel-Konstante,  $\vec{m}$  die lokale Magnetisierung und  $\vec{r}$  der Zwischenatomvektor.

$$E = \frac{L}{2} \sum \frac{(\vec{m} \cdot \vec{r}_{ij})^2}{\|\vec{r}_{ij}\|^2} \quad (2.27)$$

$r$  die Abstand zwischen den Nachbaratomen  $i$  und  $j$ .

Die Summe aller Beiträge ergibt die effektive Anisotropie  $K_{eff}$ , die sich aus Volumenanteil  $K_V$  und Oberflächenanteil  $K_{Surf}$  zusammensetzt.

Die Oberfläche einer Kugel wird durch  $S = \pi d^2$  und das Volumen durch  $V = \frac{1}{6} \pi d^3$  berechnet. Für die effektive Anisotropie ergibt sich dann [80], [81]:



**Abb. 2.10:** Schematische Darstellung der Oberfläche eines Kuboktaeders mit verschiedenen Positionen der Atome. Quelle: [79].

$$K_{eff} = K_V + \frac{S}{V} K_{surf} = K_V + \frac{6}{d} K_{surf} \quad (2.28)$$

wobei  $d$  der Durchmesser der Nanopartikel ist. Der Faktor 6 entsteht aus dem Verhältnis der Oberfläche der Nanopartikel zum Volumen, d.h. je kleiner die Nanopartikel sind, um so wichtiger sind die Oberflächenanisotropiebeiträge.

## 2.4 Superparamagnetismus

Die Größenminimierung ferromagnetischer Nanopartikel ist durch einen kritischen Durchmesser, das sogenannte superparamagnetische Limit, begrenzt. In diesem Fall ist die thermische Energie  $k_B T$  [1] größer als die Energiebarriere  $\Delta E = K_{eff} \cdot V$ , die durch die Anisotropie verursacht wird. D.h. das magnetische Gesamtmoment der Partikel ist nicht mehr an das Kristallgitter gebunden, sondern fluktuiert [82]. Aus diesem Grund ist die zeitlich gemittelte Magnetisierung der Nanopartikel gleich Null:  $\langle \vec{M} \rangle_t = 0$ . Die Nanopartikel sind jedoch ferromagnetisch, weil sie eine spontane Magnetisierung unterhalb der Curie-Temperatur [62] aufweisen. Die sogenannte Relaxationszeit  $\tau$  der thermischen Fluktuationen des magnetischen Gesamtmomentes der Nanopartikel mit einer uniaxiale Anisotropie unter Annahme  $\frac{\Delta E}{k_B T} \geq 1$  kann mit dem Arrhenius-Gesetz beschrieben werden [3], [73]:

$$\tau = \tau_0 \exp \left[ \frac{K_{eff} V}{k_B T} \right] \quad (2.29)$$

wobei die charakteristische Zeit  $\tau_0$  für Nanopartikel im Bereich von  $10^{-12}$  s bis  $10^{-10}$  s liegt [83], [84], [85], [86], [87]. Ist das Zeitfenster der Meßmethode größer als die charakteristische Zeit  $\tau_0$ , zeigen die Nanopartikel ein paramagnetisches Verhalten. Im Falle, dass das Zeitfenster kleiner als  $\tau_0$  ist, sind die Nanopartikel geblockt und verhalten sich ferromagnetisch (siehe auch Anhang C). Dieser Übergang wird durch die Blockingtemperatur  $T_B$  bezeichnet und ist von der Meßmethode abhängig. In Rahmen dieser Arbeit wurden SQUID-Magnetometrie (Zeitfenster 10-100 s) und FMR-Technik (Zeitfenster einige Nanosekunden) verwendet, die bestimmten Blockingtemperaturen sind entsprechend ca. 3 K (SQUID) und ca. 12 K (FMR).

## 2.5 Spektroskopischer Splitting-Faktor

In einem ferromagnetischen Material besteht eine starke Austauschwechselwirkung zwischen den einzelnen Spins, was dazu führt, dass diese kohärent um die Achse des angelegten Feldes präzedieren (Abschnitte 2.2 und 2.3). Diese Parallelstellung der Spins, die einer Minimierung der Austauschenergie entspricht, erzeugt starke „innere Felder“, wodurch die Resonanzposition relativ zur Resonanzposition eines Paramagnetikums (keine Austauschwechselwirkung) verschoben ist. Aus dieser Verschiebung lassen sich die Aussagen über die magnetokristalline Anisotropieenergiedichte und die leichte Richtung der Magnetisierung gewinnen. Ebenso kann man durch die Bestimmung des spektroskopischen Splitting-Faktors ( $g$ -Faktor) die Informationen über das Verhältnis von Bahn-Moment  $\mu_l$  zu Spinmoment  $\mu_s$  für Systeme mit kleiner Spin-Bahn-Wechselwirkung erhalten [65], [75], [88], [89]:

$$g = 2 + 2 \frac{\mu_l}{\mu_s} \quad (2.30)$$

Aus der Gl. 2.3 ist zu erkennen, dass es einen linearen Zusammenhang zwischen Resonanzfeld und Mikrowellenfrequenz gibt. D. h., der  $g$ -Faktor kann aus der Steigung der linearen Anpassungsfunktion der frequenzabhängigen Messungen des Resonanzfeldes, wie in Abschnitt 7.1.1, bestimmt werden.



## 3 Experimentelle Methoden

In diesem Kapitel werden die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Untersuchungstechniken für die Strukturanalyse und für die Analyse der chemischen Zusammensetzung diskutiert. Desweiteren wird auf die Apparatur für die magnetischen Messungen eingegangen. Der experimentelle Aufbau (UHV-Kammer) wird dargestellt und die Besonderheiten der Experimentdurchführung werden erläutert.

### 3.1 Strukturuntersuchung

Im Folgenden werden die vorhandenen Techniken für die Strukturuntersuchung kurz beschrieben. Zur Bestimmung der Größenverteilung der Nanopartikel und deren Anordnung auf dem Substrat wurde ein Durchstrahlungselektronenmikroskop (Transmission Electron Microscope, TEM) benutzt. Die Struktur und die Gitterparameter der Nanopartikel wurden mit einem hochauflösenden TEM (High-Resolution Transmission Electron Microscope, HRTEM) ermittelt. Zusätzlich wurde ein Rasterelektronenmikroskop (Scanning Electron Microscope, SEM) benutzt, um sowohl die Größe der Nanopartikel als auch deren Anordnung auf den verwendeten GaAs-Substraten zu untersuchen.

#### 3.1.1 Durchstrahlungselektronenmikroskopie

Die hochauflösende Durchstrahlungselektronenmikroskopie (HRTEM) ist eine bildgebende Methode, die die Beobachtung von entsprechend dünnen Objekten auf atomarer Skala ermöglicht. Sie erlaubt einen direkten, orts aufgelösten Einblick in die Objektstruktur und wurde in dieser Arbeit für Analyse der Nanopartikeleigenschaften (Größenverteilung, Form, Gitterparameter) angewendet. Für die TEM-Proben wurden spezielle TEM-Substrate verwendet, welche für den Elektronenstrahl durchlässig sind. Diese sind Cu-Gitter, die mit einem dünnen Kohlenstofffilm (30-100 nm) beschichtet sind.

#### **Grundprinzip des TEMs:**

Ein Strahl hochbeschleunigter Elektronen (typischerweise 100-200 kV) wird auf eine dünne ( $< 100$  nm), für Elektronen transparente Probe, gelenkt. Nach dem Durchgang durch die Probe werden die ausgetretenen Elektronen durch ein elektromagnetisches Linsensystem geführt und als ein stark vergrößertes Abbild der Probe auf einem Fluoreszenzschirm dargestellt. Die Durchstrahlungselektronenmikroskopie ist ein Projektionsverfahren, womit das gesamte vom Elektronenstrahl durchlaufene dreidimensionale Objektvolumen zum letztlich zweidimensionalen Bild beiträgt.

Die strukturellen und morphologischen Untersuchungen von Fe-, FeRh-Nanopartikeln wurden an zwei Durchstrahlungselektronenmikroskopen, dem Philips CM12 und dem Philips Tecnai F20, durchgeführt. Eine vollständige Beschreibung der Mikroskope ist in der Fachliteratur zu finden [90], [91], [92], [93]. In diesem Kapitel werden nur die TEM-Parameter, der Abbildungsmodus sowie die Besonderheiten des HRTEMs beschrieben.

#### **Philips CM12 Twin TEM:**

Dieses Mikroskop besitzt eine thermische  $\text{LaB}_6$ -Kathode, wird mit einer Beschleunigungsspannung von 120 kV betrieben und hauptsächlich zur Analyse der Morphologie (Partikelform), der Partikelgröße (Größenverteilung), der Partikelverteilung (Selbstorganisation) und für Elektronenbeugungsuntersuchungen verwendet. Es ist zudem mit einer energiedispersiven Röntgenanalytik (EDX: Energy Dispersive X-ray Analysis, Firma Oxford), die für die Analyse der chemischen Zusammensetzung der Probe benutzt wird, und einem Rasterzusatz ausgestattet. Zur Bilddokumentation wird eine CCD-Kamera (Hamamatsu ORGA-1394) mit einem telezentrischen Objektiv (JENmetar) verwendet.

#### **Philips Tecnai F20 Supertwin HRTEM:**

Dieses Mikroskop arbeitet mit bis zu 200 kV Beschleunigungsspannung und ist mit einer Feldemissionskathode ausgerüstet. Die Untersuchung von einzelnen Partikeln hinsichtlich ihrer kristallographischen Orientierung und ihrer Struktur wurde mit diesem hochauflösenden Durchstrahlungselektronenmikroskop durchgeführt. Somit ist es möglich, Aufnahmen der Probe bei höheren Vergrößerungen (bis zu 1.000kx) mit einem Auflösungsvermögen von 0.2 nm zu machen. Zur elementspezifischen Analyse ist das Mikroskop mit einem EDX-System und für den Rastermodus mit einem HAADF-Detektor (Hight Angle Annular Dark Field) ausgerüstet. Mit einem Gatan Imaging Filter (GIF) werden EELS-Untersuchungen (Electron Energy Loss Spectroscopy) durchgeführt.

Im HRTEM wird eine computergesteuerte CCD-Kamera (Gatan) verwendet, die integraler Bestandteil des Mikroskops ist. Ihre Steuerung ist in der Bedienungssoftware des Mikroskops



eingebunden. Die meisten Arbeitsvorgänge (fokussieren, Auswahl der Probenobjekte, Bilddokumentation usw.) werden mit Hilfe dieser Kamera durchgeführt. Für die Bildbearbeitung wurde das DigitalMicrograph-Programm verwendet.

### 3.1.2 Rasterelektronenmikroskopie

Die Übersichtsaufnahmen der Fe-Nanowürfel auf einem GaAs-Substrat wurden mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskops (LEO 1530) durchgeführt. Das Funktionsprinzip dieses SEMs lässt sich in einfachen Worten folgendermaßen beschreiben: Aus einer ZrO/W-Feldemissionskathode treten Primärelektronen aus und werden in einer Elektronenkanone mit einer Beschleunigungsspannung zwischen 200 V und 30 kV beschleunigt. Innerhalb dieser Elektronenkanone beträgt der Druck etwa  $5 \cdot 10^{-10}$  mbar, um Stöße zwischen den Elektronen und den Molekülen zu vermeiden. Der Elektronenstrahl wird in einer Elektronenröhre mittels eines Systems aus magnetischen Linsen fokussiert. Üblicherweise befindet die Probe sich in einem Abstand von 5 mm unterhalb der Elektronenröhre. Trifft der Elektronenstrahl auf die Probe, werden dort Sekundärelektronen ausgelöst, die vom InLens-Detektor detektiert werden. Das Auflösungsvermögen dieses Mikroskops beträgt ca. 2 nm<sup>1</sup>. Eine detaillierte Beschreibung der Funktionsweise eines SEMs ist in der Fachliteratur [94], [95], [96] zu finden.

---

<sup>1</sup>Carl-Zeiss NTS Division, Produktinformation

## 3.2 Magnetische Resonanz-Messungen

Die Messung der ferromagnetischen Resonanz erfolgt durch die Messung der Absorption von Mikrowellenleistung in der Probe in einem statischen Magnetfeld. Im Frequenzbereich 4-35 GHz wurden die Messungen an Spektrometern (EMX und ElexSys) der Firma Bruker durchgeführt. In Tabelle 3.1 sind die in dieser Arbeit benutzten Frequenzen und die Bezeichnung des entsprechenden Frequenzbandes aufgelistet. Die Hochfrequenzmessungen (49 und 70 GHz) wurden an einer FMR-Anlage der AG Frait der Akademie der Wissenschaften in Prag/Tschechien durchgeführt.

Der Aufbau und die Funktionsweise eines FMR-Spektrometers wird im Abschnitt 3.2.1 erläutert. Mit Hilfe eines Drehmechanismus (Goniometer) kann sowohl die polare als auch azimutale Winkelabhängigkeit des Resonanzfeldes (Abschnitt 2.2) der Probe gemessen werden. Die temperaturabhängigen Messungen im Bereich 5-300 K wurden in einem Kryostat (Firma Oxford), der mit flüssigen Helium betrieben wurde (Abschnitt 3.2.2), durchgeführt. Die Messungen bei höheren Temperaturen (bis 500 K) erfolgten unter Verwendung von N<sub>2</sub>-Gas in einem speziellen Aufbau [97] für Hochtemperaturmessungen (Abschnitt 3.2.3).

Frequenzband	S	X	K	Q	V	W
Frequenz $\omega/(2\pi)$	4 GHz	10 GHz	24 GHz	35 GHz	49 GHz	70 GHz

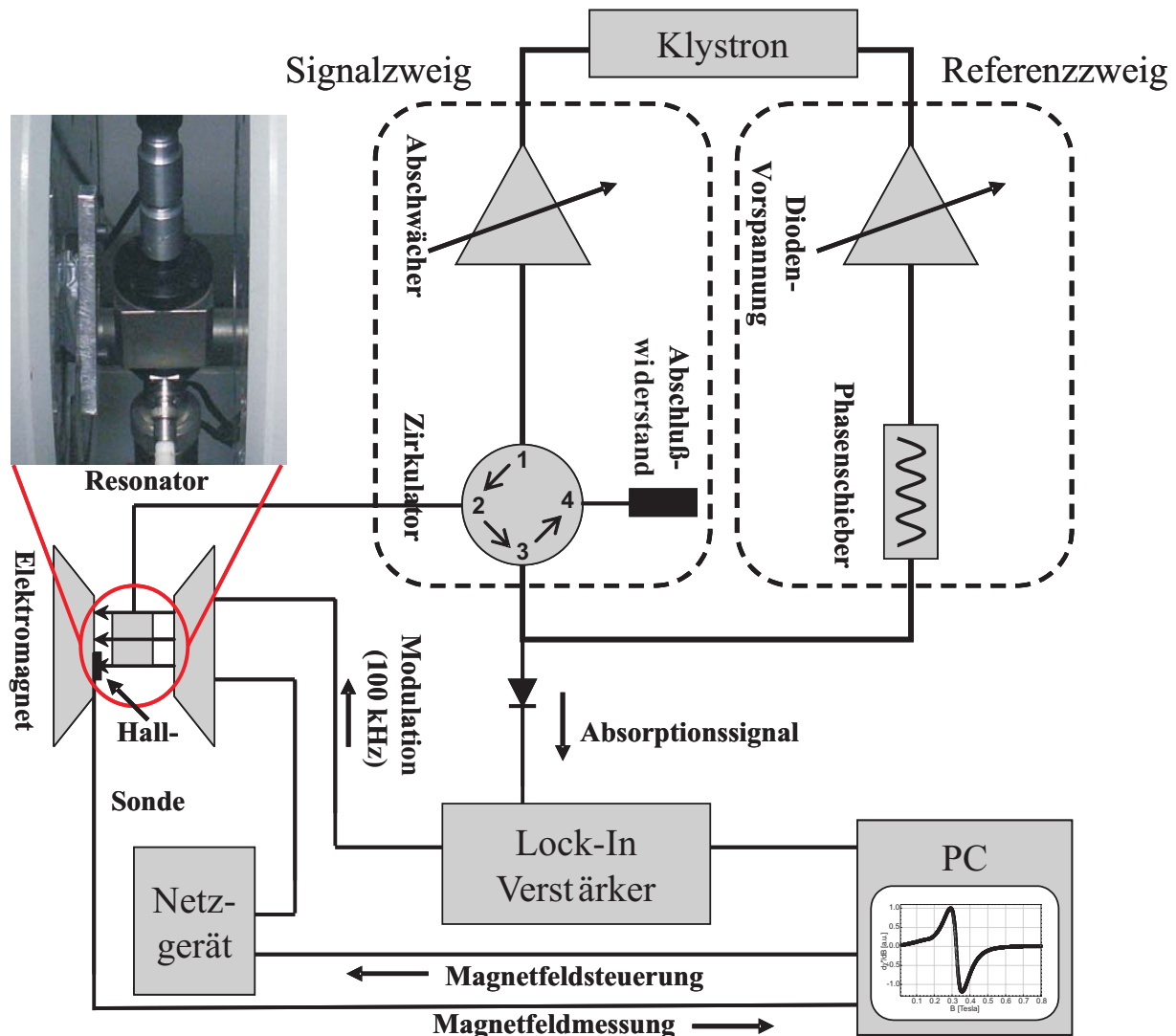
**Tabelle 3.1:** In dieser Arbeit verwendete Messfrequenzen und deren Bezeichnung.

### 3.2.1 Aufbau und Funktionsweise eines FMR-Spektrometers

In Abb. 3.1 ist der typische Aufbau eines FMR-Spektrometers mit Klystron dargestellt. Das System besteht aus drei Hauptkomponenten: 1. der Mikrowellenbrücke, 2. dem Magneten mit Resonator und Modulationsspulen sowie 3. einem Lock-In-Verstärker, der Feldsteuerung und einer Kontrolleinheit für die Mikrowellenbrücke.

Die Mikrowelle wird mittels eines Klystrons erzeugt und in einen Signal- und einen Referenzzweig aufgespalten. Im Signalzweig kann die Leistung der Mikrowelle durch einen Abschwächer zwischen 0 mW (max. Abschwächung 60 dB) und 200 mW (min. Abschwächung 0 dB) fest eingestellt werden. Nachdem die Mikrowelle den Zirkulator passiert hat, gelangt sie über einen Hohlleiter in den Resonator, in dem sie ein stehendes Wellenfeld ausbildet. Die Probe befindet sich in der Mitte des Resonators, wo das hochfrequente Magnetfeld der Mikrowelle maximal und das hochfrequente elektrische Feld Null ist. Der Resonator befindet sich zwischen den Polschuhen eines Elektromagneten (Abb. 3.1, Inset), der ein homogenes Magnetfeld bis zu 1.7 Tesla erzeugt. Bei dieser Apparatur kann ein Magnetfeld von bis zu 2.2 Tesla erzeugt werden, indem man spezielle Polkappen auf den inneren Seiten der Magnetpolschuhe befestigt.

Die Mikrowelle, die den Resonator wieder verlässt, passiert erneut den Zirkulator und wird auf eine Schottky-Diode geleitet. Die Diode wandelt die einfallende Leistung in ein Gleichspannungssignal um, das von einem Vorverstärker aufbereitet und als Messsignal zum Lock-In-Verstärker geschickt wird. Der Referenzzweig dient dazu, die Schottky-Diode mit einer Vorspannung (Bias) zu versorgen, damit diese im linearen Bereich arbeitet. Falls von der Diode Mikrowellen reflektiert werden, werden diese von einem Abschlusswiderstand völlig absorbiert.



**Abb. 3.1:** Schematischer Aufbau eines FMR-Spektrometers. Das Spektrometer besteht aus einem Klystron, einem Signalzweig (Abschwächer, Zirkulator), einem Referenzzweig (Dioden-Vorspannung, Phasenschieber), einem Mikrowellenresonator, einer Signal-Diode und einen Lock-In-Verstärker.

Die Mikrowellen aus dem Signal- und Referenzzweig, die auf die Diode treffen, müssen phasengleich sein. Um das zu erreichen, wird die Phase des Referenzsignals angepasst, bis der Diodenstrom maximal ist.

Damit die Absorption der Mikrowellenleistung durch die Probe mit dem Lock-In-Verstärker

gemessen werden kann, wird das externe Magnetfeld moduliert (typischerweise mit einer Frequenz von 10-100 kHz). Die Spannung dieses Modulationsfeldes ist das Referenzsignal für den Lock-In-Verstärker. Man erreicht somit eine deutliche Verbesserung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses und misst die Ableitung des Absorptionssignals als Funktion des Magnetfeldes (siehe Abb. 3.1).

Die Amplitude der Feldmodulation kann bis zu einem Wert von max. 3 mT gewählt werden. Die gewählte Modulationsamplitude sollte möglichst groß sein, um das Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu erhöhen. Dabei sollte aber beachtet werden, dass die Modulationsamplitude kleiner als die Linienbreite des zu messenden Signals bleibt. Dieses würde zu einer inhomogenen Linienverbreiterung [98] und einer Verschiebung des Resonanzfeldes führen.

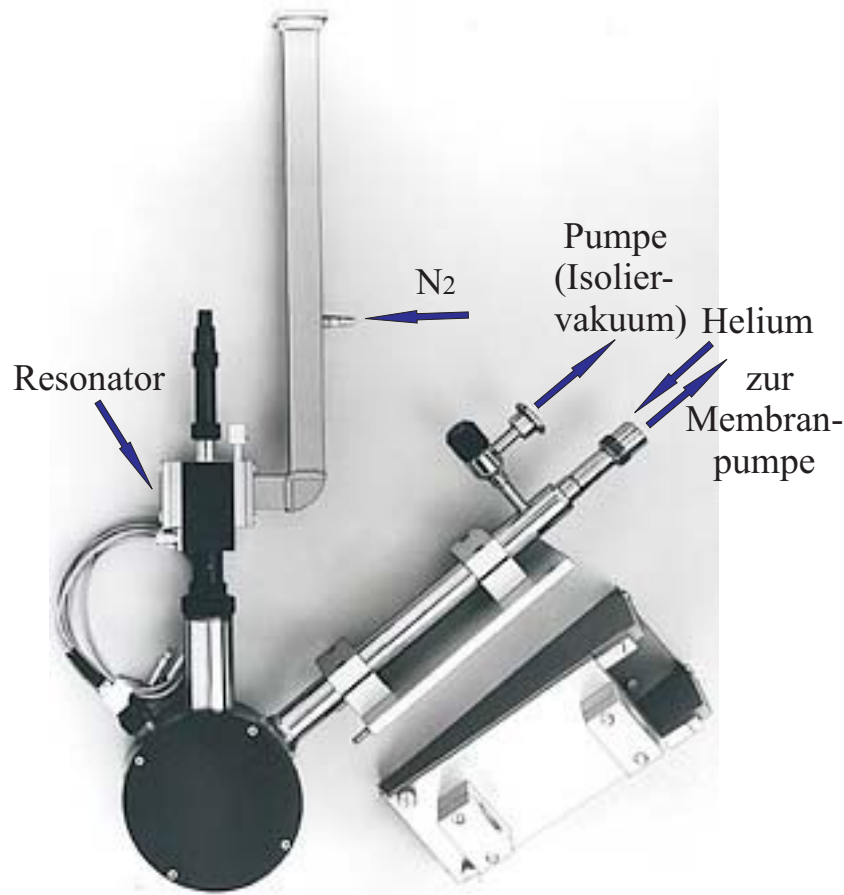
Zur Anzeige und Auswertung des Signals wird ein PC (siehe Abb. 3.1) mit von Bruker entwickelten Steuerprogrammen eingesetzt, der ebenso die Magnetfeldsteuerung regelt und auch die Messsignale der Hall-Sonde ausliest. Die automatische Frequenzkontrolle (Automatic Frequency Controller, AFC) sorgt dafür, dass die Frequenz der Mikrowellenquelle auch in Resonanz konstant gehalten wird.

#### 3.2.2 Helium-Fluss-Kryostat

Für die temperaturabhängigen Messungen bei 9 GHz im Bereich 5-300 K wurde ein Helium-Fluss-Kryostat (ER 4112HV, Firma Oxford) verwendet, der in Abb. 3.2 gezeigt ist.

Ein Isoliervakuum ( $10^{-5}$ - $10^{-7}$  mbar) wird erzeugt, um den Kryostaten von der Umgebung thermisch zu entkoppeln. Mit einem Heliumheber wird Helium in den unteren Teil des Kryostaten eingeleitet. Über einen Heizer im Kryostaten, der über einen Regelkreis gesteuert wird, wird die Temperatur des Heliumgases geregelt. Die Temperatur wird durch ein Thermoelement in der Nähe des Probenortes bestimmt. Im oberen Teil des Kryostaten ist eine Membranpumpe angeschlossen, die das Heliumgas abpumpt. Zwischen Membranpumpe und Helium-Ausgang befindet sich ein Durchflussregler, der für die Feinabstimmung des Heliumflusses benutzt wird.

Die Probe befindet sich im Innenraum des Kryostaten in einem doppelwandigen Rohr aus hochreinem Quarzglas (Suprasil), das den Resonator durchläuft.

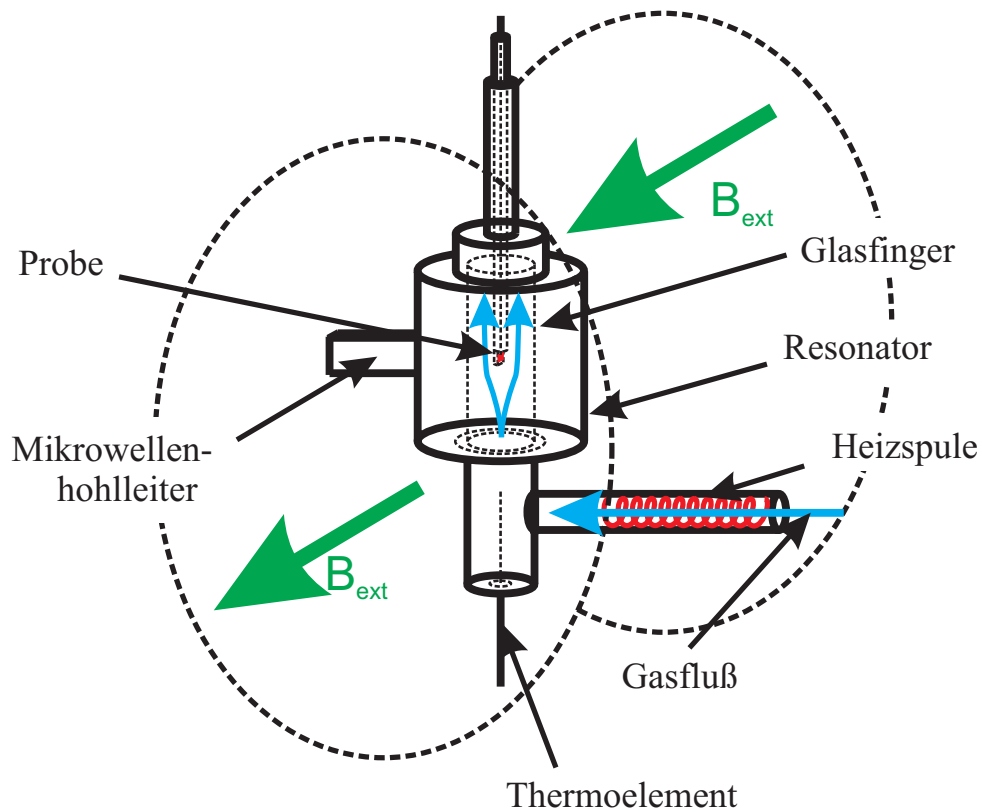
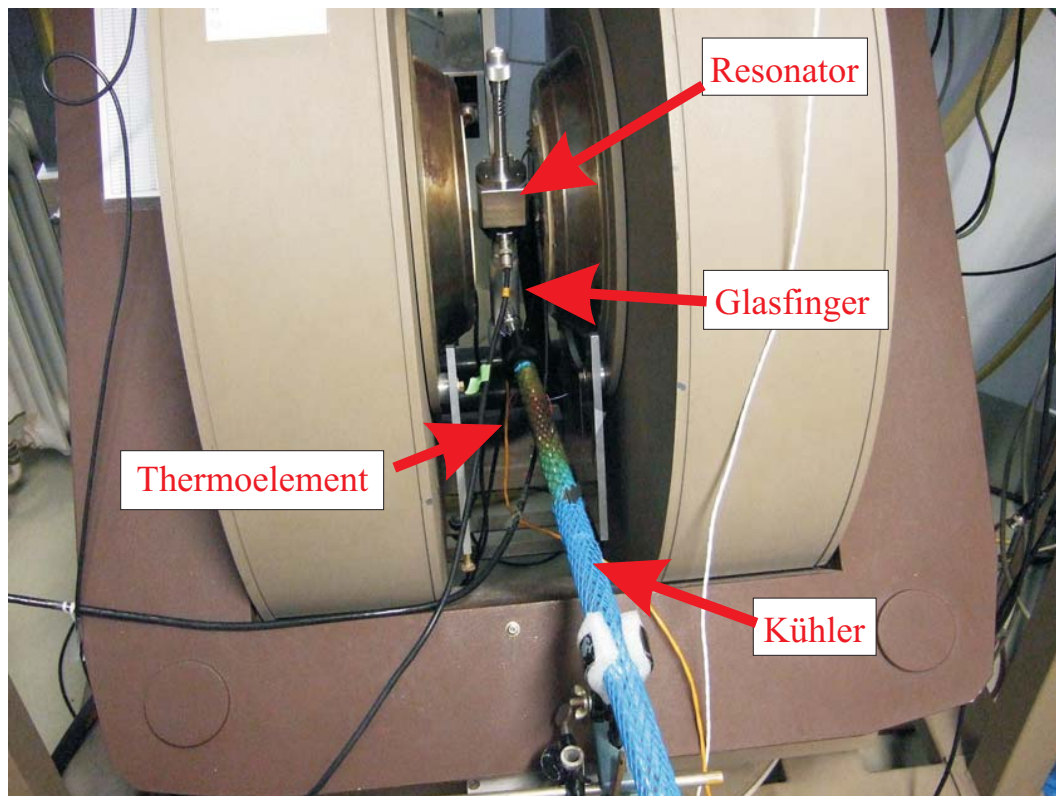


**Abb. 3.2:** Schematischer Aufbau des Helium-Fluss-Kryostaten. Quelle: <http://www.oxford.de>

### 3.2.3 Hochtemperaturmessungen

In Abb. 3.3 ist der Aufbau für die Hochtemperaturmessungen im Bereich von 300 K bis 500 K dargestellt. Das obere Bild zeigt ein Photo des gesamten Aufbaus und das untere Bild zeigt ein Schema des Resonators mit Hochtemperatureinsatz.

Der gasförmige Stickstoff wird über ein doppelwandiges Quarzglasrohr in den Resonator eingeleitet und dabei mittels Heizspule erhitzt. Indem man die Heizleistung und den Gasfluss variiert, kann die Gasfluss-Temperatur eingestellt und stabil gehalten werden. Die Temperaturschwankungen am Probenort sind kleiner als 0.1 K [97]. Die Temperatur wird mit einem Thermoelement in der Nahe des Probenortes gemessen. Üblicherweise werden Plexiglas-Probenstäbe verwendet, um die Probe im Resonator zu positionieren. Für Messungen bei hohen Temperaturen ( $T > 400$  K) sind diese jedoch nicht geeignet, und es wurden hierfür Probenhalter aus Glas oder Quarzglasröhrchen benutzt.



**Abb. 3.3:** oben: ein Photo der Apparatur für FMR-Messungen bei höheren Temperaturen (bis 500 K).  
unten: Schematische Darstellung des Aufbaus. Quelle: [97].

### 3.2.4 Resonatorgüte und Detektionsempfindlichkeit

Befindet sich eine Probe im Resonator und kommt in Resonanz, wird Mikrowellenleistung absorbiert, somit verändert sich die Anpassung des stehenden Mikrowellenfeldes an die Geometrie des Resonators [65], [66]. In Resonanz verlässt somit mehr Mikrowellenleistung den Resonator. Die eigentliche Messung erfolgt also über die Güteänderung im Resonanzfall. Allgemein ist die Güte des Resonators das Verhältnis von gespeicherter zu dissipierter Leistung  $P_i$ . Jeder Resonator wird durch seine unbelastet Güte  $Q_u$  charakterisiert:

$$Q_u = \frac{\omega_0 E_R}{P_i} \quad (3.1)$$

hier ist  $E_R = \frac{1}{4}\mu_0 \int_{\text{Resonator}} b_{rf}^2 dV$  die gespeicherte Energie und  $\omega_0$  die Resonanzfrequenz.

Um die Leistungsverluste durch Einbringen der Probe gering zu halten, sollte die Probe möglichst kleine Abmessungen haben und in den Bereich mit maximaler magnetischer Feldkomponente des Mikrowellenfeldes platziert werden. Dies geschieht auf der Mittelachse des Resonators.

In Resonanz absorbiert die Probe jedoch zusätzlich Energie, die für die Präzession der magnetischen Momente benötigt wird. Die Güte in Resonanz  $Q_u^{res}$  nimmt dann gegenüber dem Wert außerhalb der Resonanz  $Q_u$  um den Betrag  $Q_{res}$  ab.

$$Q_u^{res} = Q_u - Q_{res} = \frac{2\omega_0 E_R}{P_i + P_{res}} \quad (3.2)$$

$$\frac{Q_{res}}{Q_u} = 1 - \frac{Q_u^{res}}{Q_u} = 1 - \frac{P_i}{P_i + P_{res}} = \frac{P_{res}}{P_i + P_{res}} \approx \frac{P_{res}}{P_i} \quad (3.3)$$

Das heißt es wird ein Teil der Leistung reflektiert und zur Detektordiode geleitet, der Resonator wird verstimmt. Diese reflektierte Leistung  $P_{res}$  ist proportional zum imaginären Teil der magnetischen Hochfrequenzsuszeptibilität  $\chi''$ :

$$P_{res} = \frac{\omega_0}{2} \mu_0 \chi'' \int_{\text{Probe}} b_{rf}^2 dV \quad (3.4)$$

Für die dissipierte Leistung gilt:

$$P_i = \frac{\omega_0}{4Q_u} \mu_0 \int_{\text{Resonator}} b_{rf}^2 dV \quad (3.5)$$

Aus Gl. 3.4 und 3.5 ergibt sich:

$$\frac{Q_{res}}{Q_u} = 2\chi''\eta Q_u \quad (3.6)$$



mit dem Füllfaktor

$$\eta = \frac{\int_{Probe} b_{rf}^2 dV}{\int_{Resonator} b_{rf}^2 dV} \quad (3.7)$$

Für die Messungen wurden Zylinder- und Rechteckresonatoren der Firma Bruker verwendet. Die genaue Beschreibung der Resonatoren ist in folgenden Referenzen [65], [66], [99] zu finden. Die für S-Band- und X-Band-Messungen verwendeten Rechteckresonatoren sind durch eine  $TE_{102}$ -Mode charakterisiert. Die für X-Band, K-Band und Q-Band verwendeten Zylinderresonatoren werden durch eine  $TE_{011}$ -Mode beschrieben. Die Abkürzung  $TE_{mnp}$  bedeutet transversal elektrisch und die Indizes geben die Anzahl der Knoten entlang der Breite (m), Dicke (n) und Längen (p) bei einem Rechteckresonator bezüglich des elektrischen Feldes senkrecht zur langen Symmetrieachse des Resonators an. Für einen Zylinderresonator geben die Indizes die Anzahl der Knoten in azimuthaler (m), radialer (n) und entlang der Richtung parallel zur Zylinderachse (p) an. Die Berechnung der Resonanzfrequenzen für Zylinder- und Rechteckresonatoren wird mit Hilfe der Bessel-Funktion durchgeführt [99], [100].

Die Detektierempfindlichkeit von FMR-Spektrometern liegt bei  $10^{12}$ - $10^{14}$  Spins. Sie ist von der Linienbreite  $\Delta B_{1/2}$  des Signals und der Modulationsamplitude  $A_{mod}$  abhängig [71], [99]:

$$N_{min} \propto \frac{\Delta B_{1/2}^2}{g^2 A_{mod}} \quad (3.8)$$

Für dünne Filme, deren Linienbreite im Bereich von 3-5 mT liegt, beträgt  $N_{min}$  ca.  $10^{13}$ - $10^{14}$  Spins. Um die Nanopartikel, die eine Linienbreite von ca. 50-100 mT haben, detektieren zu können, müssen  $N_{min} = 10^{17}$ - $10^{19}$  Spins vorhanden sein. Die Empfindlichkeit kann durch eine höhere Mikrowellenleistung ( $\text{Signal} \propto \sqrt{P_{MW}}$  [99]) erhöht werden.

#### 3.2.5 Charakterisierung von FMR-Spektren

Zur Ermittlung der typischen FMR-Parameter wie Resonanzfeld  $B_{Res}$ , Linienhalbwertsbreite  $\Delta B_{1/2}$  bzw. peak-to-peak-Linienbreite  $\Delta B_{pp}$  oder Intensität  $I$  bzw. der Fläche  $A$  unter der Absorptionslinie müssen die aufgenommenen Daten angepasst werden. Für das Anpassen der in dieser Arbeit gemessenen Spektren wurde hauptsächlich eine Lorentz-Funktion bzw. deren Ableitung verwendet [99]:

$$L(B) = \frac{2I}{\sqrt{3}\pi\Delta B_{pp}} \cdot \frac{1}{1 + (B - B_{Res})^2 / \left(\frac{\sqrt{3}}{2}\Delta B_{pp}\right)^2} \Rightarrow$$



$$\frac{dL(B)}{dB} = -\frac{16\sqrt{3}I}{2\pi\Delta B_{pp}^2} \cdot \frac{(B - B_{Res})/\frac{1}{2}\Delta B_{pp}}{\left[3 + \left[(B - B_{Res})/\frac{1}{2}\Delta B_{pp}\right]^2\right]^2} \quad (3.9)$$

Hier ist  $B = \mu_0 H$  das externe Magnetfeld und die Linienhalbwertsbreite ist mit der peak-to-peak-Linienbreite gemäß  $\Delta B_{1/2} = \sqrt{3}\Delta B_{pp}$  verknüpft. Ebenso wird für die Anpassung der Absorptionslinie eine Gauß-Funktion [99], [101] verwendet:

$$G(B) = \frac{2I}{\sqrt{2\pi}\Delta B_{pp}} \cdot \exp\left[-2\left(\frac{B - B_{Res}}{\Delta B_{pp}}\right)^2\right] \Rightarrow$$

$$\frac{dG(B)}{dB} = -\frac{I}{\sqrt{2\pi}(\frac{1}{2}\Delta B_{pp})^2} \frac{B - B_{Res}}{\frac{1}{2}\Delta B_{pp}} \exp\left[-\frac{1}{2}\frac{(B - B_{Res})^2}{(\frac{1}{2}\Delta B_{pp})^2}\right] \quad (3.10)$$

Dabei ist die Linienhalbwertsbreite mit der peak-to-peak-Linienbreite durch den Faktor  $\sqrt{2\ln 2}$  verknüpft.

Aus der Linienbreite (peak-to-peak:  $\Delta B_{pp}$ ) werden Informationen über die Relaxationsrate der Magnetisierung gewonnen. Diese hat zwei Ursachen: die intrinsische Dämpfung der Magnetisierung und die magnetischen Inhomogenitäten des Ferromagneten.

### 3.3 SQUID-Magnetometrie

Die Messung des magnetischen Moments der Proben wurden an einem kommerziellen SQUID-Magnetometer (Superconducting Quantum Interference Device) der Firma Quantum Design (Model MPMS-XL5) in einem Temperaturbereich von 2 K bis 300 K, durchgeführt.

Zur magnetischen Charakterisierung der Nanopartikel wurden zwei Arten von Messungen durchgeführt. Zum einen wurde die Magnetisierung  $M$  in Abhängigkeit des externen Magnetfeldes  $\mu_0 H$  bei konstanter Temperatur gemessen (Hysterese). Zum anderen wurde die Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung  $M(T)$  bei konstantem Feld bestimmt. Die Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung wurde nach dem Abkühlen ohne äußeres Magnetfeld (Zero Field Cooled, ZFC), sowie während des Abkühlens (Field Cooled, FC) im Magnetfeld gemessen.

## 3.4 Ultrahochvakuumtechnik

Für Teile dieser Arbeit wurde die Ultrahochvakuumtechnik (UHV-Technik) benötigt. In den Abschnitten 3.4.1 und 3.4.2 wird die verwendete UHV-Anlage dargestellt und detailliert beschrieben. Es wird auf die Messmöglichkeiten und Spezifikationen dieser Anlage eingegangen. Im Abschnitt 3.4.3 wird die in der UHV-Kammer vorhandene Auger-Spektroskopie-Technik beschrieben.

### 3.4.1 Allgemeiner Aufbau

Die UHV-Kammer, die im Rahmen dieser Arbeit benutzt und ausgebaut wurde, ist in Abb. 3.4 dargestellt. Die Experimentierkammer besteht aus einer Haupt- und einer Schleusenkammer, die voneinander mit einem UHV-Ventil getrennt sind.

In Abb. 3.4 (links) ist die schematische Darstellung der Hauptkammer und des beweglichen Magneten, welcher zur Messung *in situ* ferromagnetischen Resonanz benutzt wird, zu sehen. Die Hauptkammer besteht aus einer Edelstahlkugel (Radius 150 mm) mit diversen Flanschen für Pump- und Analysensysteme, einem kleinen Edelstahlwürfel (Transferkammer), einem Quarzglasfinger und einem vertikalen Manipulator.

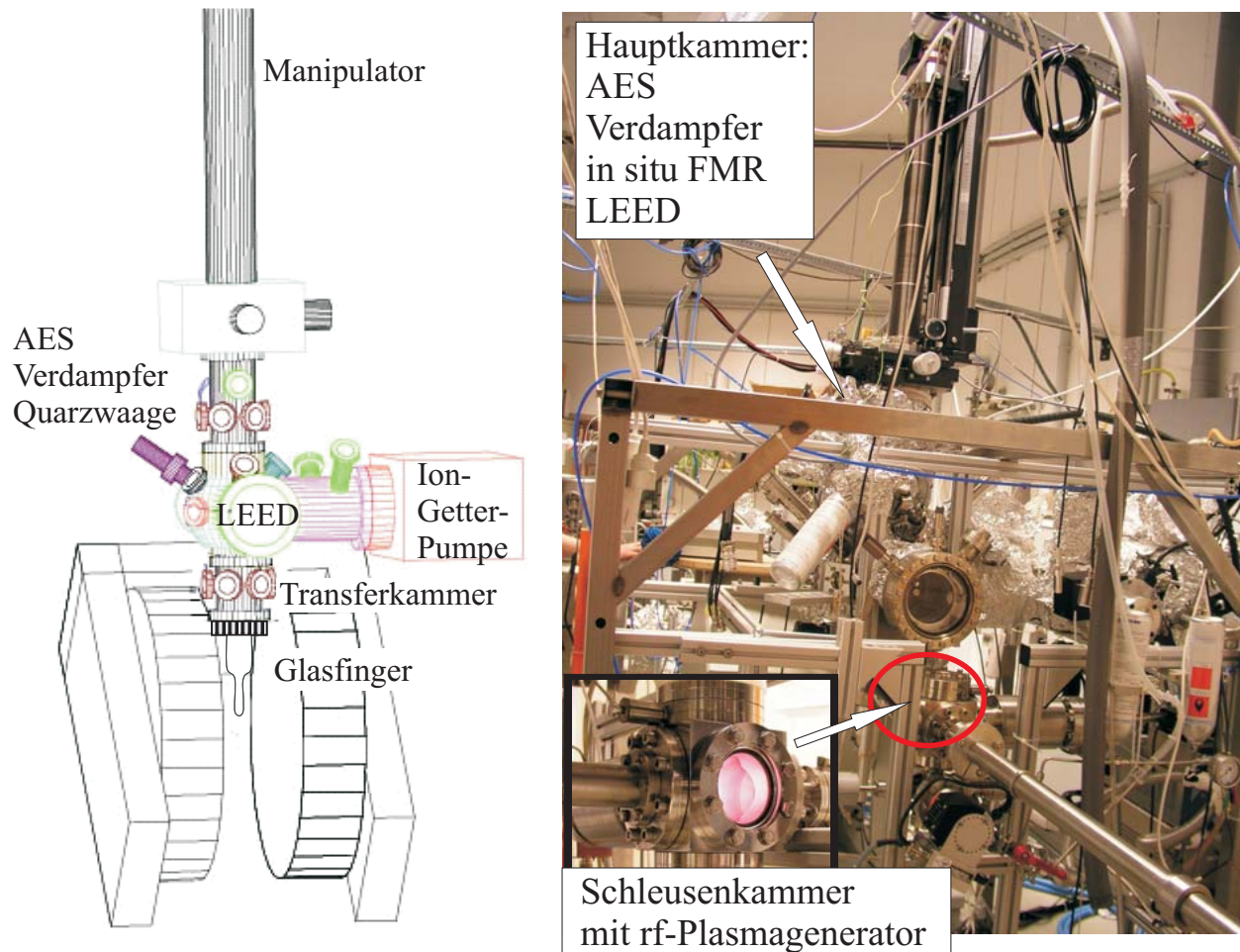
Die Hauptkammer verfügt über die Möglichkeit zur Auger-Spektroskopie (AES, Staib Instruments<sup>TM</sup> DESA 100), welche zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der Proben dient (Abschnitt 3.4.3), einem 4-fache Verdampfer (Oxford Scientific<sup>TM</sup> OS-Vap4p), der in dieser Arbeit zur Abdeckung der Proben mit einer Ag/Pt-Schutzschicht verwendet wurde (Abschnitt 5.1.4) und eine Quarzwaage, die zur Bestimmung der Dicke der aufgedampften Schutzschichten verwendet wird. Der speziell angefertigte Quarzglasfinger (siehe auch Abb. 3.5, oben), der für *in situ* FMR-Messungen (Anhang A) verwendet wird, ist am unteren Teil der Transferkammer angebracht. Die Hauptkammer verfügt zudem über die Möglichkeit für *in situ* MOKE-Messungen (Magneto Optical Kerr Effect) und LEED-Untersuchungen (Low Energy Electron Diffraction).

Das Pumpsystem der Kammer besteht aus einer Drehschieberpumpe (Leybold<sup>TM</sup> Trivac D 16 B), einer Turbomolekularpumpe (Leybold<sup>TM</sup> Turbovac), einer Ion-Getter-Pumpe (Varian<sup>TM</sup> VacIon Plus 300) sowie einer Titan-Sublimations-Pumpe (Varian<sup>TM</sup>). Dieses ermöglicht einen Basisdruck von  $\leq 7 \cdot 10^{-11}$  mbar in der Hauptkammer.

Der Manipulator erlaubt die Position der Probe vertikal (0-800 mm) zu variieren. Dies erlaubt die Durchführung unterschiedlicher Experimentiervorgänge an unterschiedlichen Positionen. Die x- bzw. y-Position kann mit Hilfe von Mikrometerschrauben eingestellt werden. Mit Hilfe eines Schrittmotors kann der Probenhalter um die z-Achse rotiert werden.

Die Schleusenkammer (Abb. 3.4 (Inset)) ist mit einer Scroll- und einer Turbomolekularpumpe ausgestattet. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Schleusenkammer auch als Plasma-

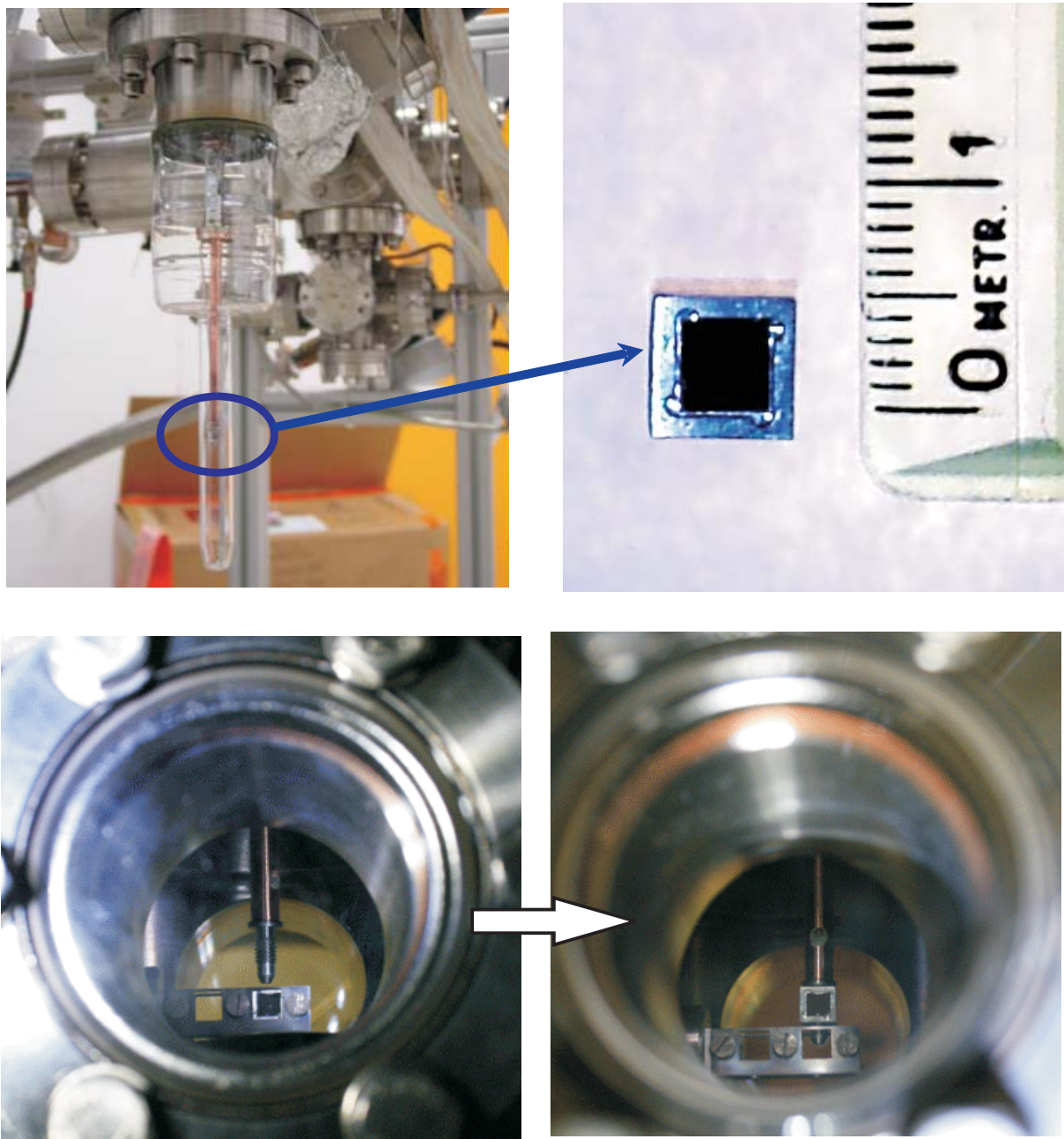
kammer verwendet. Für diesen Zweck wurde sie mit einem Hochfrequenzplasmagenerator erweitert (Kapitel 4.1). Da in der Schleusenkammer auch die Wasserstoffplasmabehandlung stattfindet (Abschnitt 4.3), wurde sie mit einer Titansublimationspumpe ausgestattet. Der Basisdruck in der Schleusenkammer beträgt  $10^{-9}$  mbar.



**Abb. 3.4:** rechts: Eine Aufnahme der UHV-Kammer. Die Experimentierkammer besteht aus Haupt- und Schleusenkammer (Inset). Die Hauptkammer verfügt über Auger-Spektroskopie (AES), einen 4-fach Verdampfer (Ag, Pt,...), eine Quarzwaage, einen speziell angefertigten Glasfinger (hier nicht zu sehen) für in situ FMR-Messungen und eine LEED-Apparatur. links: Schematische Darstellung der UHV-Hauptkammer (gezeichnet von Th. Kebe), in der auch die Transferkammer und der Quarzglasfinger zu erkennen sind.

### 3.4.2 Probentransfer

Die Proben werden zunächst auf einem speziellen Probenhalter befestigt und in den Käfig, der auf der Transferstange in der Schleusenkammer befestigt ist, eingebaut (Abb. 3.5). Bei der Probenhalteranfertigung wurde berücksichtigt, dass der Probenhalter sowohl zum Plasmaätzen



**Abb. 3.5:** oben, links: Quarzglasfinger zur Messung der ferromagnetischen Resonanz *in situ*. oben, rechts: Molybdän-Probenhalter mit einer Probe (Nanopartikel auf GaAs-Substrat). Der Probenhalterwürfel hat eine Kantenlänge von 6 mm. unten, links: Ausgangsposition. Der Probenhalter befindet sich im Käfig der Transferstange in der Schleusenkammer. unten, rechts: Endposition. Der Probenhalter befindet sich auf dem Manipulator in der Hauptkammer.

als auch für *in situ* FMR-Messungen (Abb. 3.5 (oben, links)) geeignet sein soll. Er soll sowohl bei der Plasmabehandlung nicht von den Gasionen angegriffen werden können als auch bei den FMR-Messungen die Güte des Resonators (Abschnitt 3.2.1) möglichst nicht verändern. Außerdem sollte er möglichst klein und robust sein, um mehrere Transfervorgänge zu überstehen. Aus



diesem Grund wurde ein Würfel aus Molybdän (Abb. 3.5 oben, links) angefertigt. Er ist nicht magnetisch, wird nicht vom Plasma angegriffen und kann reibungslos zwischen Schleusen- und Hauptkammer transferiert werden.

Nach Einbau der Probe in der Schleusenkammer wird zunächst das Ventil zwischen Haupt- und Schleusenkammer geöffnet und die Transferstange mit dem Probenhalter in die Hauptkammer gefahren. Der Würfel ist mit einem Innengewinde versehen, das zur Probenübergabe zwischen Schleusen- und Hauptkammer benötigt wird. Auf dem vertikalen Manipulator der Hauptkammer befindet sich eine Tantalschraube (Abb. 3.5, unten, links). Der Transfer findet in der in Abb. 3.4 (links) gezeigten Transferkammer statt. Der Probenhalter mit der Probe, der sich in einem Käfig aus Molybdän (Abb. 3.5 unten, links) befindet, wird aus der Schleusenkammer in die Transferkammer gefahren. Gleichzeitig wird der Manipulator in die „Transfer“-Position gebracht (Abb. 3.5 unten, rechts). Die Schraube des Manipulators wird dann schrittweise in das Würfelinnengewinde hineingedreht. Der Probentransfer ist abgeschlossen, wenn die Manipulatorschraube komplett in das Innengewinde des Würfels, wie in Abb. 3.5 (unten, rechts) dargestellt, eingedreht ist. Der vertikale Manipulator wird auf die benötigte Messposition und die Transferstange zurück in die Schleusenkammer gefahren. Das Ventil zwischen Haupt- und Schleusenkammer wird wieder geschlossen.

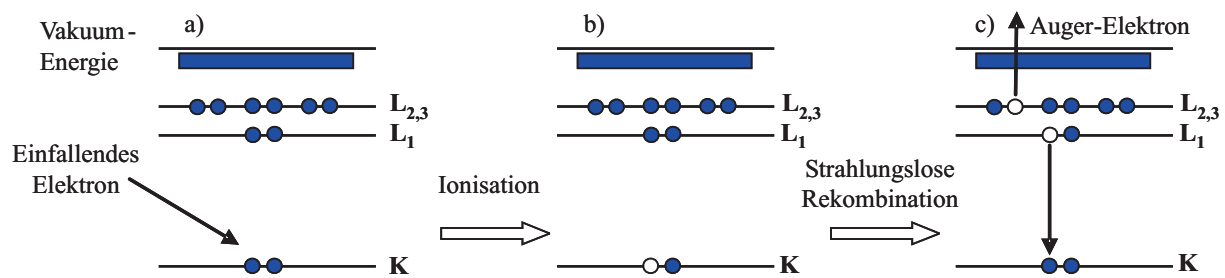
### 3.4.3 Auger-Elektronen Spektroskopie (AES)

Die Auger-Elektronen Spektroskopie ist eine oberflächensensitive Methode zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung an der Oberfläche durch die Untersuchung der kinetischen Energie von Auger-Elektronen. Abb. 3.6 stellt den Auger-Effekt schematisch dar. Zunächst wird die Oberfläche mit einem einfallenden hochenergetischen Elektronenstrahl (1-10 keV) bestrahlt. Durch elastische Stöße werden Elektronen z. B. aus der K-Schale herausgelöst, und es entsteht eine Elektronenlücke. Der freie Platz wird durch ein Elektron aus einem höheren Energieniveau (L-Schale) wieder besetzt. Die durch den Übergang freiwerdende Energie wird nicht als Emission eines Photons abgestrahlt, sondern auf ein anderes Elektron übertragen, das das Atom als Auger-Elektron verlässt. Das Auger-Elektron besitzt eine kinetische Energie, die für den entsprechenden Übergang charakteristisch und damit auch elementspezifisch ist.

Der in Abb. 3.6 beschriebene Prozess wird KLL-Übergang genannt. Die kinetische Energiebilanz des KLL-Übergangs lässt sich wie folgt beschreiben:

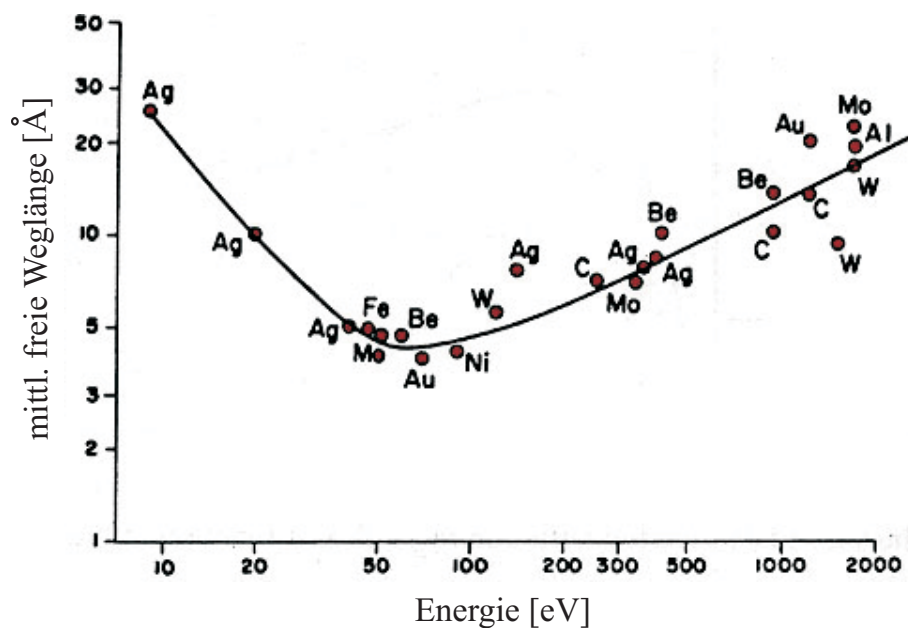
$$E_{KLL} = E_K - E_{L_1} - E_{L_{2,3}} \quad (3.11)$$

mit den Bindungsenergien  $E_K$ ,  $E_{L_1}$  und  $E_{L_{2,3}}$  der Elektronen auf den entsprechenden Orbitalen.



**Abb. 3.6:** Schematische Darstellung der Vorgänge beim Augerprozess, hier am Beispiel eines KLL-Übergangs. Aus der inneren K-Schale des Atoms wird ein Elektron herausgeschlagen (a). Die entstandene Elektronenlücke (b) wird durch ein Elektron aus einem höheren Energieniveau (L-Schale) unter Emission eines Auger-Elektrons aufgefüllt (c).

Die im Festkörper ausgelösten Auger-Elektronen haben eine mittlere freie Weglänge  $\lambda$  (von ca. 5-50 Å), die durch inelastische Verluste bestimmt wird. Auger-Elektronen, die in einem tieferen Bereich (als  $\lambda$ ) erzeugt werden, können den Festkörper nicht mehr verlassen.



**Abb. 3.7:** Mittlere freie Weglänge der Auger-Elektronen als Funktion der kinetischen Energie.

In Abb. 3.7 ist die mittlere freie Weglänge der Auger-Elektronen als Funktion der Energie gezeigt. Es ist ein Minimum der freien Weglänge in einem Bereich von 50-200 eV zu erkennen. Die Austrittstiefe der Auger-Elektronen bestimmt somit die Tiefenauflösung der AES (0.4-2.0 nm).

Bei der qualitativen Analyse werden die im Auger-Spektrum aufgetretenen Auger-Linien nach ihrer energetischen Lage und ihrer Linienform mit Standardspektren der reinen Elemente verglichen [102], [103] und zugeordnet. Werden dazu noch niederenergetische Linien (wie in Abschnitt 5.1.3, Abb. 5.6) beobachtet, welche durch Valenzbandelektronenübergänge verur-

sacht worden sind, lässt sich feststellen, in welchem chemischen Bindungszustand das entsprechende Element vorliegt. So können z. B. Fe-Fe von Fe-O Bindungen wie bei Kebe *et al.* [104] oder C-C von Me-C wie bei Lesiak *et al.* [105] und Craig *et al.* [106] unterschieden werden. Die chemischen Bindungen verursachen eine Energieverschiebung und eine Formänderung der Auger-Linien.

Zur quantitativen Analyse wurde die Analyse nach Davis *et al.* [102] verwendet. Die Atomkonzentration  $C_x$  eines Elementes  $x$  bei Anwesenheit anderer Elemente  $y$  wurde folgendermaßen berechnet:

$$C_x = \frac{I_x/S_x}{\sum(I_y/S_y)} \quad (3.12)$$

wobei  $I_{x,y}$  die peak-to-peak Differenz der Auger-Linien für das entsprechende Material und  $S_{x,y}$  der Sensitivitätsfaktor [102] des Elements sind.





## 4 Niederenergetische Plasmaerzeugung in der UHV-Kammer

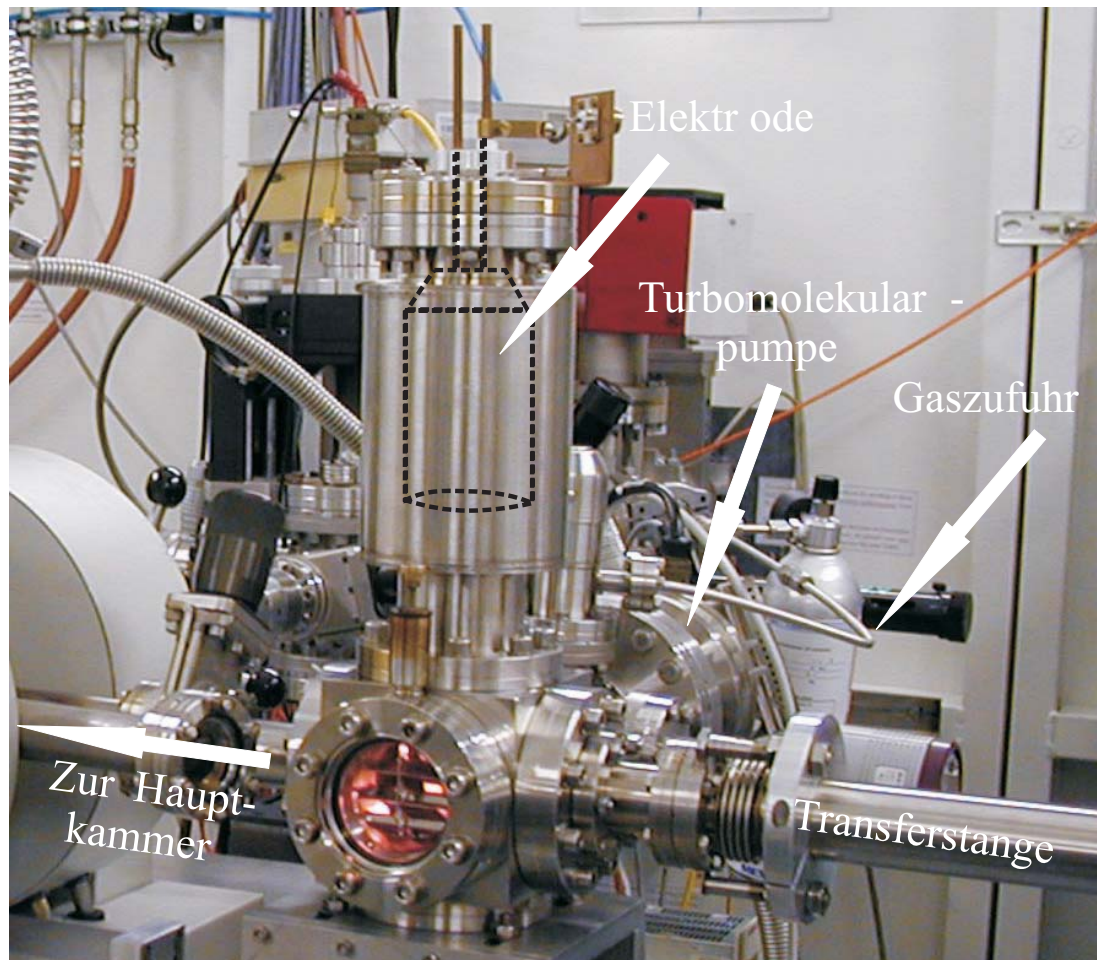
Von den in Kapitel 6 näher beschriebenen Kern-Hülle  $\text{Fe}/\text{Fe}_x\text{O}_y$ -Nanopartikeln, die in kolloidaler Form [4] vorliegen, sollen die magnetischen Eigenschaften im oxidierten und reduzierten (oxidfreien) Zustand untersucht werden. Dazu müssen die angelagerten Liganden, die zum Schutz gegen unkontrollierte Oxidation und zur Verhinderung der Koagulation während der Probenherstellung dienen, entfernt werden. Dazu wird für die SEM- und TEM-Probenpräparation (siehe Abschnitt 5.1) je nach Anforderung ein Sauerstoff- bzw. Wasserstoffplasma benötigt.

Zur Entfernung der organischen Liganden wird ein Sauerstoffplasma benötigt, um flüchtiges  $\text{CO}/\text{CO}_2$ -Gas zu erzeugen. Die damit unvermeidliche Oxidation wird mit Hilfe eines Wasserstoffplasmas rückgängig gemacht, bzw. bereits oxidierte Nanopartikel können damit direkt reduziert werden (Abschnitt 4.3). Das Plasma muss niederenergetisch sein, damit die Proben nicht beschädigt werden.

Um dies zu ermöglichen, wurde an die UHV-Schleusenkammer ein UHV-tauglicher Plasmagenerator mit einem Koaxkondensator nach Ref. [107] angefertigt und weiterentwickelt angebaut (siehe Abb. 4.1). Im Folgenden wird zunächst der Aufbau der Plasmaapparatur beschrieben (Abschnitt 4.1). Nachfolgend werden in Abschnitt 4.2 die wichtigsten Eigenschaften des Plasmas diskutiert, während unter 4.3 die für die vorliegenden Probensysteme relevanten Charakterisierungen dargestellt werden.

### 4.1 Aufbau einer Hochfrequenz-Plasmaapparatur

Der Plasmagenerator besteht aus einem UHV-Koaxialkondensator zwischen dessen zylinderförmigen Elektroden ein Plasma erzeugt werden kann und einem Hochfrequenzgenerator zum Erzeugen der Plasmen. Der UHV-Koaxialkondensator (Abb. 4.2) besteht aus einem äußeren Edelstahlrohr mit zwei NW63CF-Flansche und einem inneren Kupferzylinder, der an einem NW63CF-Flansch mit einer über Hochfrequenzdurchführung (2-fach rf-Durchführung auf ei-



**Abb. 4.1:** Aufnahme der Schleusen-kammer an der Experimentierkammer der Beamline ID12 der ESRF (Grenoble, Frankreich) mit angeschlossenem Koaxialkondensator. Die Position der Elektrode ist schematisch eingezeichnet. Hier sind auch Pumpsystem, Gaszufuhr und Transferstange zu erkennen. Der Hochfrequenzgenerator und die Matchbox sind durch die UHV-Kammer verdeckt.

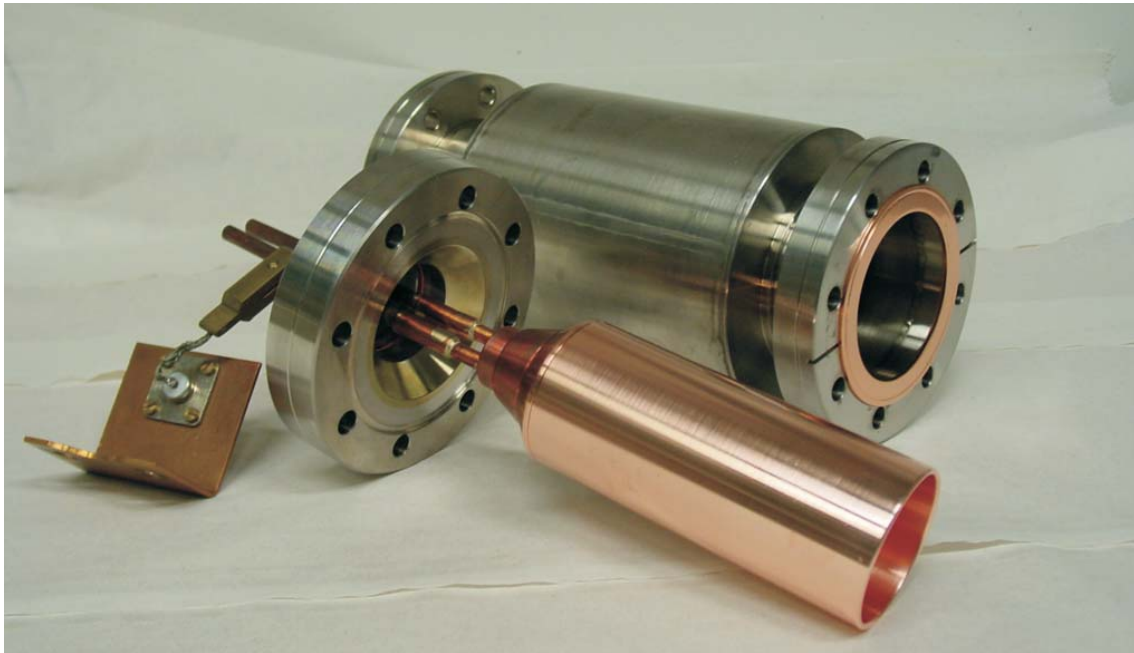
nem NW35CF-Flansch 16991-01-CF, Ceram Tec) über ein Reduzierstück verschraubt ist. Die Hochfrequenzdurchführung besteht aus einem Keramikisolator, der in einem NW35CF-Flansch eingelötet ist und deren Mikrowellenleiter als Rohre mit 6 mm Durchmesser vorliegen, damit gegebenenfalls Kühlwasser zur Plasmaelektrode geleitet werden kann. Im Anhang D.3 sind Zeichnungen zum UHV-Koaxialgenerator eingefügt.

Der Kondensator wird über ein Koaxialkabel (ca. 1 m, RG213) mit dem Anpassnetzwerk (Matchbox) des Hochfrequenzgenerators (PFG 300 RF, Firma Hüttinger mit Industriefrequenz 13,56 MHz) verbunden. Die hier typischerweise verwendete Ausgangsleistung des Generators beträgt 30-50 W [18], [25], [108] bei einer Plasmabehandlung von, je nach Gasart und Verunreinigungsgrad, 10-120 Minuten.

Für die Plasmaerzeugung wird eine Gasversorgung mit hoch reinem Wasserstoff- bzw. Sauerstoffgas benötigt. Dieses wird über ein Feindosierventil in die UHV-Kammer eingeleitet (bei

einem typischen Arbeitsdruck ca.  $10^{-2}$  mbar). Über das Pumpsystem (Abschnitt 3.4) wird ein konstanter Volumenstrom erzeugt, der während der gesamten Behandlung eingehalten wird.

Der Plasmagenerator lässt sich mit geringfügigem Aufwand auch an andere Experimentierkammern anbringen. So wurde er zum Beispiel an die Beamlinekammer des ID12 an der französischen Synchrotronquelle ESRF in Grenoble angeschlossen, wie es in Abb. 4.1 gezeigt ist, und auch an der Beamline des BESSY-Beschleunigerringes in Berlin, Deutschland verwendet. Im Anhang D.2 ist eine Zeichnung des speziell für die Messung an der Beamline ID12 angefertigten Probenhalters dargestellt.



**Abb. 4.2:** Innere Gestaltung der Plasmaelektrode: die an dem NW35CF-Flansch befestigten Zylinderkupferelektrode und die rf-Isolierendurchführung.

## 4.2 Grundsätzliches zum Plasma

In den 30er Jahren hat Langmuir den Begriff „Plasma“ eingeführt, um Gasentladungsphänomene zu beschreiben. Ein Plasma besteht aus einem Gemisch aus Ionen, freien Elektronen und Neutralteilchen [109], das je nach Energie Photonen als charakteristische elektromagnetische Strahlung emittiert. Der Plasmazustand wird auch als vierter Aggregatzustand bezeichnet, da er im Vergleich zu den anderen klassischen Aggregatzuständen der Materie (fest, flüssig und gasförmig) deutlich andere Charakteristiken aufweist.

Die unterschiedlichen Arten von Plasmen werden nach den charakteristischen Größen - Plasmadichte (abhängig von Debye-Länge  $\lambda_D$ , freie Weglänge, Gasdruck), Temperatur der Ladungsträger und der Ionisationsgrad der Plasmen - nachfolgend detailliert beschrieben.

### 4.2.1 Plasmadichte

Wenn man die Ionenkonzentration mit  $n_i$ , die Elektronenkonzentration mit  $n_e$  und die Neutralteilchenkonzentration mit  $n_0$  bezeichnet, ergibt sich eine „Quasineutralität“ als grundsätzliche Anforderung an ein Plasma. Das heißt, dass in einem vorgegebenem Volumen die Elektronen-  $n_e$  und Ionendichte  $n_i$  gleich sind:

$$n_e = n_i \equiv n \quad (4.1)$$

Dadurch ist das Plasma elektrisch leitend und bleibt dennoch nach außen neutral.

### 4.2.2 Temperatur

Die Ladungsträger im Plasma besitzen eine Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung, deswegen gilt für die Temperaturen:

$$T_e \gg T_i, T_i \approx T_0 \quad (4.2)$$

Hier ist  $T_i$  die Iontemperatur,  $T_0$  die Neutralteilchentemperatur und  $T_e$  die Elektronentemperatur. Die Elektronen können Temperaturen zwischen 1.000 und 10.000 K annehmen, während die mittlere Temperatur der Ionen und der Neutralteilchen ca. 300 K beträgt. Die Elektronen können aufgrund ihrer geringen Masse (etwa 0.01% der Masse der meisten Atome) und ihrer großen freien Weglänge in dem elektrischen Anregungsfeld des Plasmas viel mehr kinetische Energie aufnehmen als die Ionen bzw. Neutralteilchen. Damit liegt kein thermodynamisches

Gleichgewicht vor. Das Plasma wird deshalb auch als „Kaltes Plasma“ bezeichnet. Diese Bedingungen sind erforderlich um ein niederenergetisches Plasma zu erzeugen, welches in dieser Arbeit verwendet wird (Abschnitt 5.1.3).

Beim „heißen Plasma“ dagegen besteht annähernd thermodynamisches Gleichgewicht und die Temperaturen der jeweiligen Teilchen liegen im Bereich von mehreren tausend Grad Celsius [110].

### 4.2.3 Ionisationsgrad des Plasmas

Der Ionisationsgrad  $\alpha$  eines Plasmas ist eine weitere charakteristische Eigenschaft. Er gibt den Anteil der ionisierten Gasatome  $N_i$  zur gesamten Anzahl  $N_{Ges} = N_i + N_0$  der Atome. Das Verhältnis der Ionendichte  $n_i$  zur Summe der Ionen- und Neutralteilchen  $n_0$  wird als Saha-Egger-Gleichung bezeichnet [111], [112]:

$$\alpha = \frac{N_i}{N_i + N_0} = \frac{n_i}{n_i + n_0} \quad (4.3)$$

Typische Werte für ein Niederdruckplasma (Druckbereich  $10^{-3}$  bis  $10^{-2}$  mbar und Plasmadichten von  $10^{10}$  -  $10^{11}$  Teilchen pro  $\text{cm}^3$ ) liegen im Bereich von  $\alpha = 10^{-3}$ - $10^{-4}$ . Dies ist anders bei Hochdruckplasmen, wo der Ionisationsgrad wesentlich höher ist und  $\alpha$  Werte von bis  $\leq 1$  erreichen kann, wie es z.B. in Fusionsreaktoren der Fall ist.

### 4.2.4 Erzeugung von Plasma

Führt man einem mehratomigen Gas Energie zu, so wird zunächst ein kleiner Teil der Gasatome in freie Elektronen und Ionen dissoziiert. Eine weitere Energiezufuhr führt zu Stoßionisationen und damit zu einem lawinenartigen Anstieg der Ladungsträgerkonzentration, so dass es zur Zündung des Plasmas kommt. Solange weitere Energie zugeführt wird und sich die Gasdichte nicht ändert, bleibt der Plasmazustand erhalten. Die Energiezufuhr in unserem Plasmagenerator erfolgt durch ein hochfrequentes Wechselfeld mit einer Frequenz von 13.56 MHz mit dem die geladenen Teilchen oszillieren.

In der vorliegenden Arbeit ist dem Plasma ein kapazitiver Hochfrequenzkreis, bestehend aus Cu-Elektrode und Plasmagefäß (Schleusenkammer), überlagert. Hierbei ist die rf-führende Cu-Elektrode an den rf-Generator gekoppelt, so dass im Kreis kein Gleichstrom fließen kann.

### 4.3 Ligandenentfernung und Reduktion von Oxiden in einem niederenergetischen Hochfrequenz-Plasma

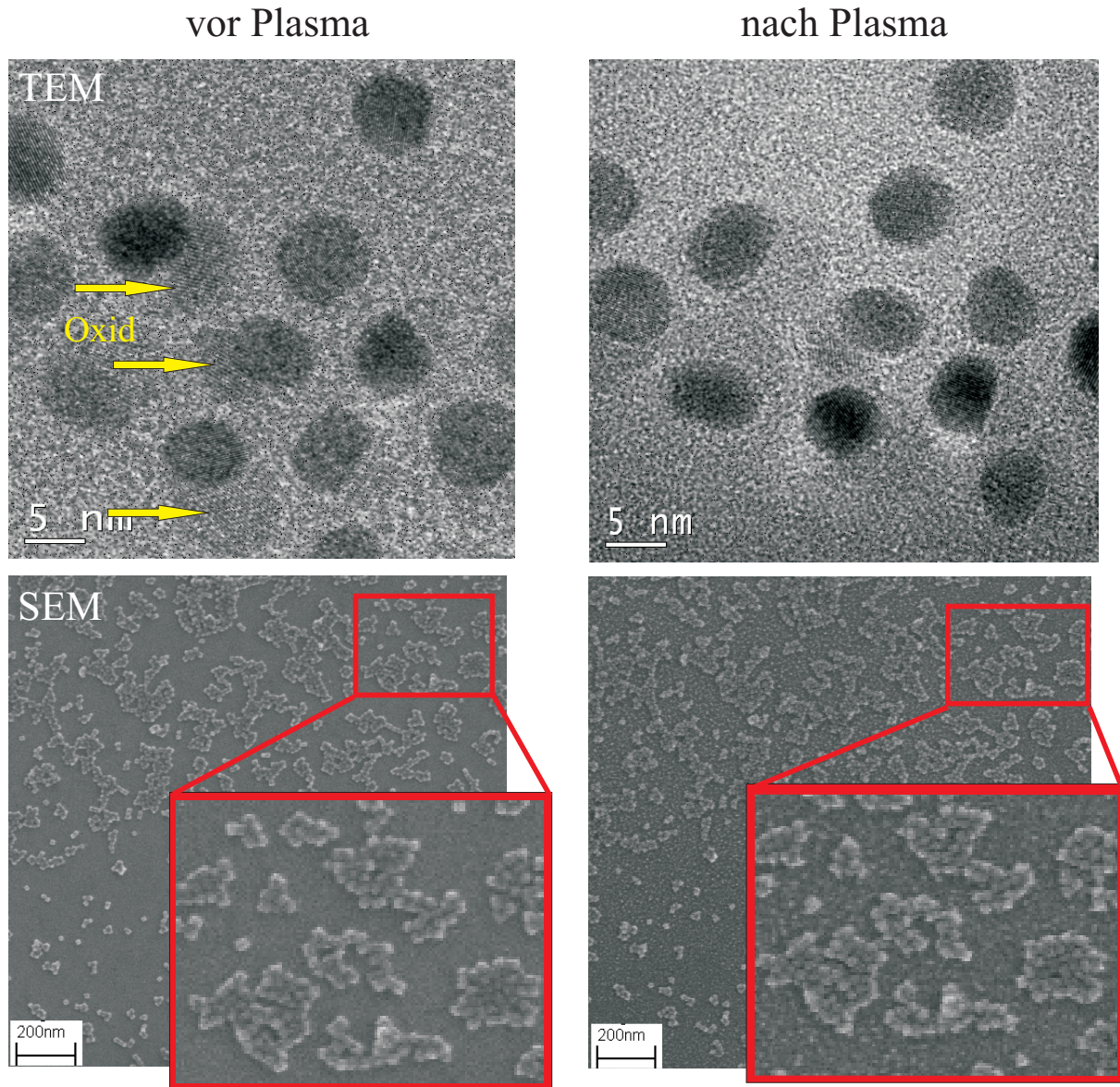
Nachdem der Hochfrequenz-Plasmagenerator aufgebaut wurde, wurden einige Untersuchungen durchgeführt, um die Auswirkungen der Plasmabehandlung auf Probeneigenschaften zu überprüfen. Dazu wurde zunächst überprüft, ob die Nanopartikel ihre Form und Anordnung auf einem TEM-Gitter (Cu-Gitter mit SiO-Film beschichtet) behalten. Dies wurde sowohl mit der Durchstrahlungselektronenmikroskopie als auch mit SEM-Untersuchungen der Nanopartikel auf GaAs-Substraten bestätigt (siehe Abb. 4.3).

Erste Untersuchungen wurden an kolloidalen 6 nm FePt-Nanopartikeln auf einem TEM-Gitter durchgeführt, mittels HRTEM die Partikelgröße und Anordnung untersucht und in die UHV-Kammer zur Plasmabehandlung eingeschleust. Nach 20 min Wasserstoffplasmabehandlung (0.06 mbar, 30 W) wurde die Nanopartikelprobe wieder ins TEM eingebaut und an der selben Stelle untersucht. In Abb. 4.3 (oben) erkennt man, dass die Nanopartikel ihre Morphologie behalten. Ebenfalls ist zu erkennen, dass die seitliche Oxid-Anlagerung größtenteils reduziert wurde. Die Nanopartikel oxidieren wieder nachdem sie aus der Plasmakammer ausgebaut wurde, deswegen ist es mit Hilfe des TEMs nicht möglich zu sagen, wie weit die Oxidreduktion beim Plasmaprozess stattgefunden hat. Längere Behandlungszeiten konnten an TEM-Proben nicht durchgeführt werden, weil die TEM-Gitter mit einem dünnen Kohlenstofffilm (ca. 100 nm) bedeckt sind, der bei längerer Plasmabehandlung zersetzt werden würde.

Die nächste Untersuchung wurde an kolloidalen Fe/Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-Würfeln mit anhaftenden organischen Liganden (Abschnitt 5.1.1), die auf einen GaAs-Substrat deponiert sind, durchgeführt (siehe auch Abschnitt 5.1.3). Diese wurden im SEM vor und nach einer Sauerstoff- (15 min, 0.05 mbar) und Wasserstoffplasmabehandlung (120 min, 0.07 mbar) untersucht. Während der Plasmabehandlung wurde ein Temperaturanstieg am Probenort von ca. 60°C gemessen. Die Temperaturerhöhung erfolgt innerhalb der ersten 6-10 min, dann bleibt die Temperatur sowohl beim Sauerstoff- als auch beim Wasserstoffplasma konstant. In Abb. 4.3 (unten) sind die SEM-Aufnahmen von unbehandelten und behandelten Nanowürfeln an gleichen Stelle. Auch hier sieht man, dass die Nanopartikel nach längerer Plasmabehandlung ihre Form und Anordnung beibehalten.

Auf dem Bild 4.3 ist jedoch bei genauer Betrachtung zu erkennen, dass nach dem Plasmaprozess das Substrat eine körnige Struktur aufweist (siehe vergleichende Kreise). Außerdem zeigt sich ein Kupferpeak im Auger-Spektrum (Abschnitt 5.1.3). Das Kupfer stammt von der zylinderförmigen Kupferelektrode des Koaxialkondensators. Während des Plasmaprozesses wird Kupfer von der Elektrode abgesputtert, vermutlich durch erhöhte Feldstärken im Randbereich der Kupferelektrode. Durch den Fluss des Trägergases werden die Kupferatome in die Richtung der Probe transportiert und können sich dort ablagern.





**Abb. 4.3:** oben: TEM-Bilder von kolloidalen FePt-Nanopartikeln mit seitlicher  $\text{Fe}_x\text{O}_y$ -Anlagerung vor und nach Plasmabehandlung. Auf dem rechten Bild ist zu erkennen, dass das  $\text{Fe}_x\text{O}_y$  teilweise reduziert wurde. unten: SEM-Bild von Fe/Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-Nanowürfeln. Die Nanopartikeln bleiben an ihrer Position und behalten ihre Form nach der Plasmabehandlung.

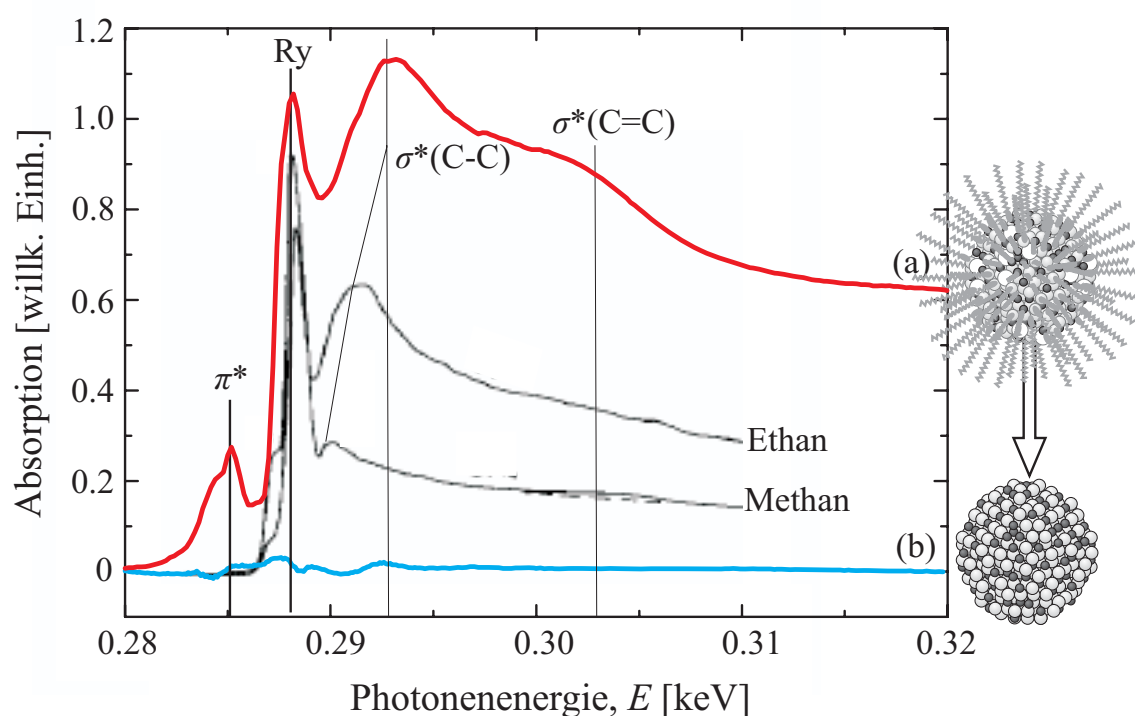
Um in Zukunft die Verunreinigung der Probe durch das Elektrodenmaterial zu vermeiden, soll ein induktives, elektrodenloses Plasma verwendet werden. Die ersten Vorarbeiten in dieser Richtung sind im Anhang A dargestellt.

Wie schon erwähnt sind die kolloidalen Fe/Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-Nanowürfel mit organischen Liganden umhüllt. Im ersten Schritt wurde Sauerstoffplasma zur Entfernung der Liganden verwendet. Diese sind als lange Kohlenstoffmoleküle an den Nanowürfeln angelagert und können von Sauerstoffionen zu CO und CO<sub>2</sub> zersetzt und durch das Trägergas entfernt werden.

Im zweiten Schritt wurde die Oxidhülle der Nanowürfel reduziert, wofür Wasserstoffplasma

eingesetzt wurde. Das Metalloxid reagiert chemisch mit Wasserstoffionen, wobei Wassermoleküle entstehen, die wiederum durch Trägergas entfernt werden.

Die Effizienz der Plasmen wurde durch Auger-Elektronen-Spektroskopie (Abschnitt 5.1.3) nachgewiesen: nach der Sauerstoffplasmabehandlung konnte gezeigt werden, dass der Kohlenstoffpeak verschwunden ist und nach der Wasserstoffplasmabehandlung der Sauerstoffpeak (siehe Abb. 4.4).



**Abb. 4.4:** Absorption an der K-Kante des Kohlenstoffs der unbehandelten Nanopartikel (rot) und der Partikel nach der Plasmabehandlung (blau). Zum Vergleich die Referenzspektren von Alkanen [113], [114], [115].

Zusätzlich wurde die Röntgenabsorption an der K-Kante des Kohlenstoffs der unbehandelten Nanopartikel (Abb 4.4, rot) gemessen. Zum Vergleich sind auch die Absorptionsspektren von Ethan [114], [115] und Methan [113] gezeigt. Die organischen Liganden (Ölsäure und Oleylamin) zeigen ein Absorptionspeak bei ca. 0.285 keV, der zu Übergängen in die antibindenden  $\pi^*$ -Molekülorbitale führt. Bei Alkanen kann man  $\pi^*$ -Peak aufgrund der kleinen Intensität nicht sehen. Bei ca. 0.288 keV liegen die Übergänge in die Rydberg-Zustände. Der nächste Peak bei ca. 0.293 keV stellt den Übergang in die antibindenden  $\sigma^*$ -Zustände der C-C-Einfachbindung dar. Die Energie der  $\sigma^*(\text{C-C})$ -Resonanzen ist ein Maß für die Bindungslänge [116]. Bei langen Kohlenwasserstoff-Ketten wie den Liganden werden die Bindungslängen kürzer, was die Absorptionspeaks im Vergleich zu Alkanen zu höheren Energien verschiebt. Bei



ca. 0.303 keV ist noch beim Ligandensystem der Übergang in die antibindenden  $\sigma^*$ -Zustände der C=C-Doppelbindung zu sehen. Bei Ethan und Methan, weil diese keine Doppelbindung zwischen den Kohlenstoff-Atomen besitzen, ist dieser Peak nicht vorhanden. Nach der Plasma-behandlung sind die organischen Liganden entfernt. Das Absorptionsspektrum nach der Plas-ma-behandlung zeigt keine Kohlenstoffsignale mehr (Abb. 4.4, blau).



# 5 Probenpräparation und strukturelle Untersuchung

## 5.1 Fe/Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-Kern/Hülle-Nanowürfel

In diesem Kapitel wird die Synthese (Abschnitt 5.1.1) der untersuchten Fe/Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-Nanowürfel detailliert beschrieben. Auf die Form, die Größenverteilung und den Gitterparameter (Abschnitt 5.1.2) der Nanopartikel wird eingegangen. Die Unterschiede in der Probenpräparation für die strukturellen und magnetischen Messungen werden erläutert. In Abschnitt 5.1.3 wird gezeigt, dass sowohl die organischen Liganden als auch die Eisenoxidhülle mittels Anwendung des Sauerstoff- bzw. Wasserstoffplasmas nachweislich entfernt/reduziert werden können. In Abschnitt 5.1.4 wird beschrieben wie oxidfreien Fe-Nanowürfel vor der erneuten Oxidation geschützt werden können.

### 5.1.1 Synthese

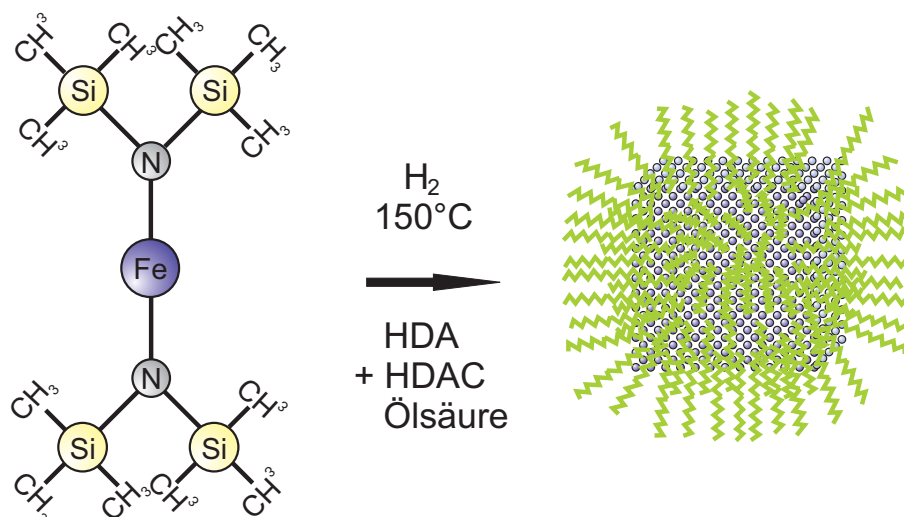
Die in der vorliegenden Arbeit strukturell und magnetisch untersuchten nass-chemisch synthetisierten Fe/Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-Nanowürfel wurden von O. Margeat hergestellt. Obwohl der verwendete metall-organische Ausgangsstoff [Fe[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>] kommerziell zu kaufen ist, wurde er von O. Margeat synthetisiert, um höchste Reinheit zu garantieren. Das Lösungsmittel (Hexan) wurde vor der Anwendung destilliert, damit es möglichst wenig Verschmutzungen sowie Sauerstoff enthält.

Bei der Synthese von monodispersen Fe/Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-Nanowürfeln wird der metall-organische Ausgangsstoff [Fe[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>], dabei ist  $Me \equiv -CH_3$  [117], unter H<sub>2</sub>-Atmosphäre bei erhöhter Temperatur ( $T = 150^\circ\text{C}$ ) thermisch zersetzt (siehe Abb. 5.1). Dabei werden die würfelförmigen Fe-Nanopartikel gebildet (siehe Abb. 5.1 (rechts)). Ölsäure ( $C_{17}H_{33} - COOH$ ) und Hexadecylamin (HDA) werden als Stabilisatoren hinzugefügt. Die Stabilisatoren, die man auch als Liganden bezeichnet, binden sich an die Fe-Atome an der Oberfläche und verhindern die Koagulation der Nanopartikel untereinander und bestimmen deren Abstände [118]. Sie sind bezüglich ihrer Umgebung elektrisch neutral und können deshalb nur in einem unpolaren Lösungsmittel wie Hexan, bzw. Heptan gelöst werden. Nachdem die Synthese abgeschlossen ist, muss man warten bis die kolloidale Lösung sich auf Zimmertemperatur abgekühlt hat. Erst da-

nach wird die Lösung unter Zugabe von Ethanol dekantiert und zentrifugiert, um die Reste des Präkursors auszuwaschen. Die zentrifugierten Nanopartikel (der Niederschlag) wird erneut im Hexan dispergiert und die Liganden (Ölsäure und HDA) erneut zugefügt. Nachdem die Synthese komplett beendet wurde und die Nanopartikellösung nicht mehr mit  $H_2$  umspült wird, entsteht um die Nanopartikel eine Oxidhülle von ca. 3 nm, die den Eisenkern vor der weiteren Oxidation schützt. Erfolgt die Synthese nicht unter  $H_2$ -Atmosphäre oxidieren die Nanopartikel teilweise vollständig, wie es bei Shavel *et al.* [38], Hülser *et al.* [119] oder bei Hämatit Nanowürfeln bei Wang *et al.* [120] beobachtet wird. Die Oxidation des Eisen findet hier schon während der Synthese statt.

Mehr Details über die Nanopartikelherstellung sind in folgenden Referenzen von Dumestre *et al.* [121] und Margeat *et al.* [122] zu finden. Mit solchen Synthesen können sowohl die würfelförmigen, wie die in dieser Arbeit untersuchten 13.5 nm großen Nanopartikel oder wie die in Ref. [121] Nanopartikel, deren Größe ca. 7 nm beträgt, und auch die sphärischen Nanopartikel mit verschiedenen Durchmessern (1.8-8.4 nm, [122]) hergestellt werden.

Alle in diese Arbeit erfolgten Untersuchungen wurden an in Hexan gelösten Nanopartikeln durchgeführt. Um die Nanopartikel für biologische Zwecke zu verwenden, wäre ein Lösungsmitteltransfer [123] in wässrige Lösung notwendig.



**Abb. 5.1:** Die Synthese der  $Fe/Fe_xO_y$ -Kern/Hülle-Nanowürfel (Schematische Darstellung). Der Ausgangsstoff  $[Fe[N(SiMe_3)_2]_2]$  wird thermisch zersetzt, wobei sich die würfelförmigen Nanopartikel bilden. Die Zugabe von Hexadecylamin und Ölsäure (die Liganden), die sich an den Fe-Atomen an deren Oberfläche binden, ist für die Stabilisierung der Nanopartikel in der Lösung notwendig.

### 5.1.2 Form, Größe, Komposition und Selbstorganisation der Nanowürfel

Zunächst wurden die Nanowürfel mittels TEM untersucht. Um eine TEM-Probe aus den hier untersuchten Nanopartikeln in kolloidaler Lösung zu präparieren, benötigt man Papierfilter, Pipette (Eppendorf Research, 2.5 µl), ein TEM-Gitter (Plano, S160-3), Verdünnungsmittel (Hexan, Heptan) und Aceton. Die kolloidale Lösung wurde mit Hexan/Heptan verdünnt und ein Tropfen mit 2.5 µl auf die dunklere (mit Kohlenstoff beschichtete) Seite des Gitters aufgetragen. Das Gitter liegt dabei auf Filterpapier, welches als saubere Unterlage dient, um mögliche Verschmutzungen zu vermeiden. Es wurden sehr geringe Mengen der Lösung verwendet, um eine Benetzung des Gitters mit einem Tropfen zu erzeugen. Überflüssige Lösung fließt über den Gitterrand ab und wird von dem Filterpapier aufgesaugt. Nachdem die Probe vollständig getrocknet ist, wurde sie im Aceton gereinigt, um die Kontamination, die durch das Zersetzung der überschüssigen organischen Liganden unter dem Elektronenstrahl im TEM entsteht, zu vermeiden. Das Aceton löst die organischen Bestandteile (Liganden), die sich als Überschuss in der Lösung befinden. Die Nanopartikel werden durch den Reinigungsprozess nicht beeinflusst [24].

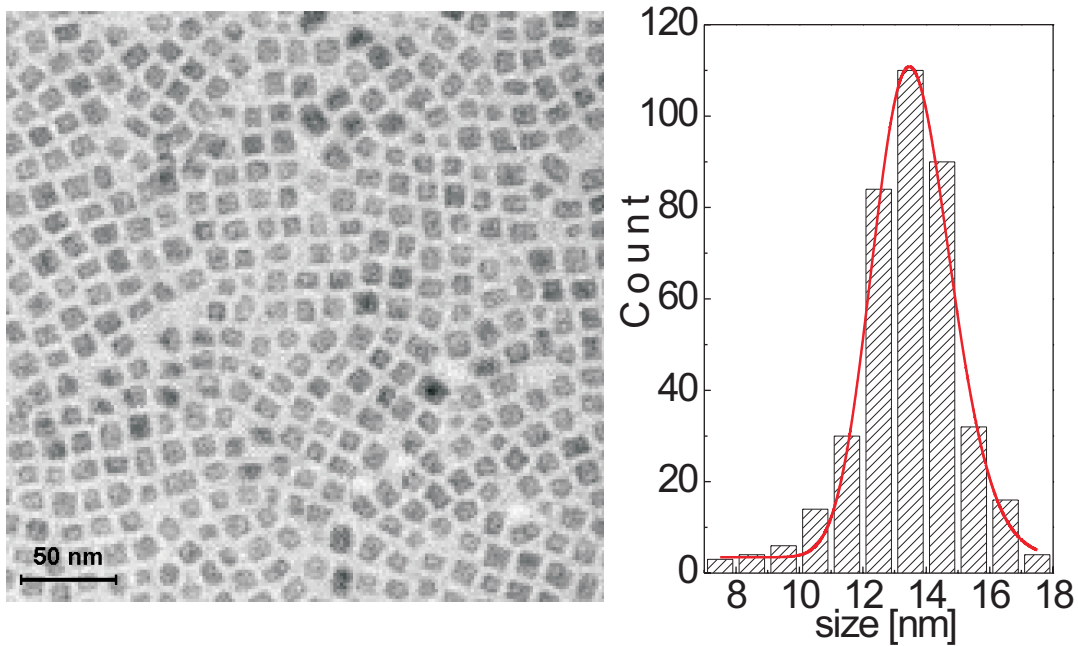
Abb. 5.2 (links) zeigt ein typisches TEM-Bild in Hellfeld-Modus [90]. Hier erkennt man, dass die Nanopartikel kleine 2D-geordnete Flächen mit einem mittlerem Abstand von ca. 3-3.5 nm zwischen den Nanopartikeln bilden. Der mittlere Abstand zwischen den Nanopartikeln hängt von der Länge der Kohlenstoffketten (Ölsäure, HDA sind ca. 2-3 nm) ab. Aus ähnlichen Aufnahmen bei höheren Vergrößerungen (680-980kx) wurde die Partikelgrößenverteilung ermittelt. Dafür wurden die Würfelkantenlängen von ca. 300 Nanopartikeln ausgemessen und in einem Histogramm, wie in Abb. 5.2 (rechts) gezeigt, aufgetragen. Das Histogramm wurde mit einer logarithmischen Normalverteilung [124], [125]

$$y = y_0 + \frac{A}{\sqrt{2\pi}\sigma x} \exp\left(-\frac{[\ln x/x_C]^2}{2\sigma^2}\right) \quad (5.1)$$

angepasst und aus der Anpassung ergaben sich die häufigst aufgetretenen Würfelkantenlängen von  $x_C = 13.6$  nm mit einer geometrischen Standardabweichung von  $\sigma = 9\%$ .

Eine HRTEM-Aufnahme eines Fe-Würfels ist in Abb. 5.3 dargestellt. Der typische Kern/Hülle-Kontrast ist gut zu erkennen. Der metallische Eisenkern erscheint dunkler aufgrund der höheren Elektronendichte im Vergleich zur Eisenoxidhülle. Aus hochauflösenden Bildern wurde ermittelt, dass die Dicke der Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-Hülle ca. 3 nm beträgt. Es wurde zudem festgestellt, dass sowohl der Eisenkern als auch die Eisenoxidhülle einkristallin sind. Der Kern hat eine kubische Form mit 6 {100}-Facetten und leicht abgeflachte Ecken.

Die Fast Fourier Transformation der HRTEM-Bilder wurde mit Hilfe des speziellen Bearbeitungsprogrammes (Digital Micrograph) ermöglicht. Danach konnte aus den Abständen zwi-

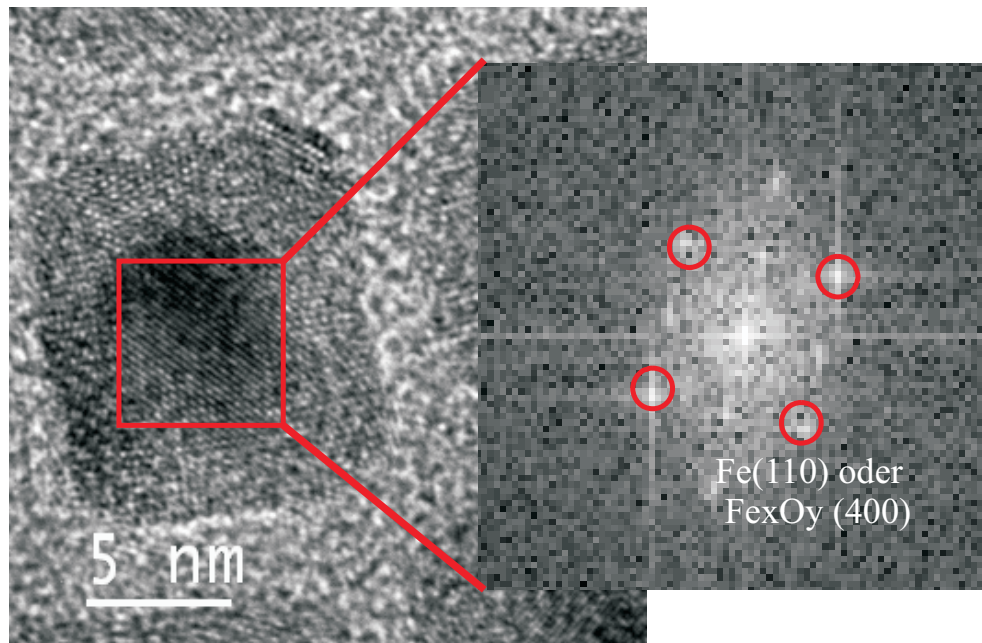


**Abb. 5.2:** links: Eine typische Hellfeld-TEM-Aufnahme von  $\text{Fe}/\text{Fe}_x\text{O}_y$ -Kern/Hülle-Nanowürfeln auf ein  $\text{Cu}/\text{C}$ -Grid. rechts: Das Größenverteilungshistogramm von ca. 300 Nanopartikel, angepasst mit Logarithmischen Normalverteilung [124], [125]. Die mittlere Kantenlänge beträgt 13.6 nm und die Standardabweichung  $\sigma = 9\%$ .

schen dem zentralen Hauptreflex ( $\{000\}$ ) und den umgebenden Reflexen - diese entsprechen den reziproken Gitterabständen  $\frac{1}{d_{hkl}}$  - die Gitterparameter für einen kubischen Kristall berechnet werden [62], [91], [92]:

$$\frac{1}{d_{hkl}} = \frac{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{a} \quad (5.2)$$

$a$  ist die gesuchte Gitterkonstante und  $h, k, l$  sind die Millerschen Indizes. Aufgrund der  $\text{Fe}_x\text{O}_y$ -Hülle, die ebenso wie der Fe-Kern ein kubisches Gitter besitzt, kann man aus der Fourieranalyse der hochauflösenden Bilder nicht genau sagen, ob es sich um Fe (110)- oder  $\text{Fe}_x\text{O}_y$  (400)-Reflexe handelt. Der bestimmte Gitterparameter  $a$  ist daher entweder  $a_{\text{Fe}} = 0.302 \pm 0.004$  nm und wäre dann um 5.6% gegenüber dem Gitterparameter von Volumenmaterial ( $a_{\text{Fe-bulk}} = 0.286$  nm [31]) erhöht oder  $a_{\text{Fe}_x\text{O}_y} = 0.855 \pm 0.015$  nm, was um ca. 2% größer als  $a_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 0.839$  nm bzw.  $a_{\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3} = 0.834$  nm [126], [127] wäre. Die zwei Oxidsorten können aus der HRTEM-Untersuchung alleine nicht identifiziert werden. Hinzu ist die weitere Auger-Spektroskopieuntersuchung notwendig, wie in der Arbeit von Kebe *et al.*, [104] oder Röntgen-Photoelektronenspektroskopieuntersuchung (XPS), wie bei Shavel *et al.* [38] gezeigt wurde.



**Abb. 5.3:** Hochauflösendes TEM Bild eines Fe/Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-Nanowürfels mit Kern-Hülle Kontrast und die dazu gehörige Fast Fourier Transformation (FFT). Aus den Abständen zwischen den Reflexen wurde ein Gitterparameter von  $a = 0.302 \pm 0.004$  nm ermittelt.

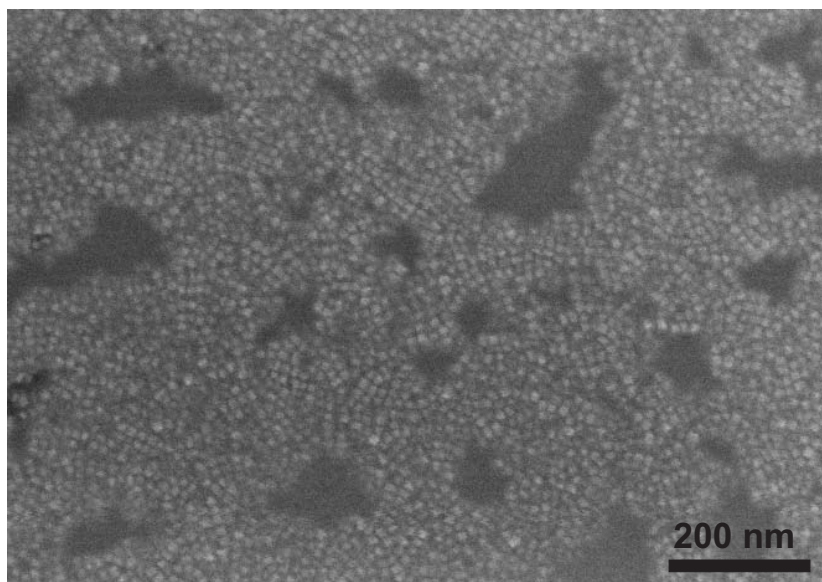
Aus der HRTEM-Untersuchung wurde festgestellt, dass alle Nanopartikel in (100)-Richtung auf dem Substrat mit einer maximalen Verkippung von 1 Grad liegen. Wenn die Verkippung größer wäre, könnte man keine Atomsäulen in hochauflösenden Bildern beobachten. Dies wurde auch durch theoretische Simulation von Dmitrieva *et al.*, [23] bestätigt.

Für weitere magnetische Messungen müssen die Fe/Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-Kern/Hülle-Nanowürfel mit Sauerstoff- bzw. Wasserstoffplasma behandelt werden. Damit können die organischen Liganden entfernt und die Oxidschicht reduziert werden. Das Sauerstoffplasma wird den Kohlenstofffilm des TEM-Gitters zerstören. Aus diesem Grund wurden für die magnetischen Messungen GaAs-Substrate verwendet. Die Nanopartikel wurden mit Hilfe einer Rotieranlage (Spincoating) [128], [129] auf die GaAs-Substrate deponiert. Es handelt sich um einen Rotiertisch auf dem das Substrat befestigt wird. Die Nanopartikellösung wird auf das Substrat getropft und anschließend das Substrat mit 6000 Umdrehungen pro Minute rotiert, so dass sich die Nanopartikel auf der Oberfläche gleichmäßig verteilen. Abb. 5.4 zeigt eine typische SEM-Aufnahme der im Weiteren untersuchten Fe/Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-Nanowürfel auf dem GaAs-Substrat. Es wurde beobachtet, dass die Nanopartikel eine ähnliche Verteilung wie auf den TEM-Grids aufweisen und auch eine Tendenz zur Selbstorganisation zeigen. In Abb. 5.4 ist jedoch zu erkennen, dass die Ordnung nur über kleine Bereiche herrscht.

Für technologische Anwendungen benötigt man selbstorganisierte magnetische Nanopartikel mit definiertem Abstand auf einem möglichst großen Bereich (einige  $\mu\text{m}$ ). Dieser Prozess kann durch mehrere Parameter beeinflusst werden. Im Falle von Selbstorganisation aus Lösun-



gen sind sowohl die Nanopartikelkonzentration, die Zugabe von Stabilisatoren [130] als auch die “innere Kräfte“ (die elektrischen und magnetischen Wechselwirkung zwischen den Partikeln [131]), die Sedimentation [132], [133] und die Kapillarkraft zu nennen. Die Probenherstellung wurde darauf hin optimiert, dass die Nanopartikel eine bzw. zwei möglichst geschlossene Schichten auf der Substratoberfläche bilden. Die Mechanismen der Selbstorganisation wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht näher betrachtet.

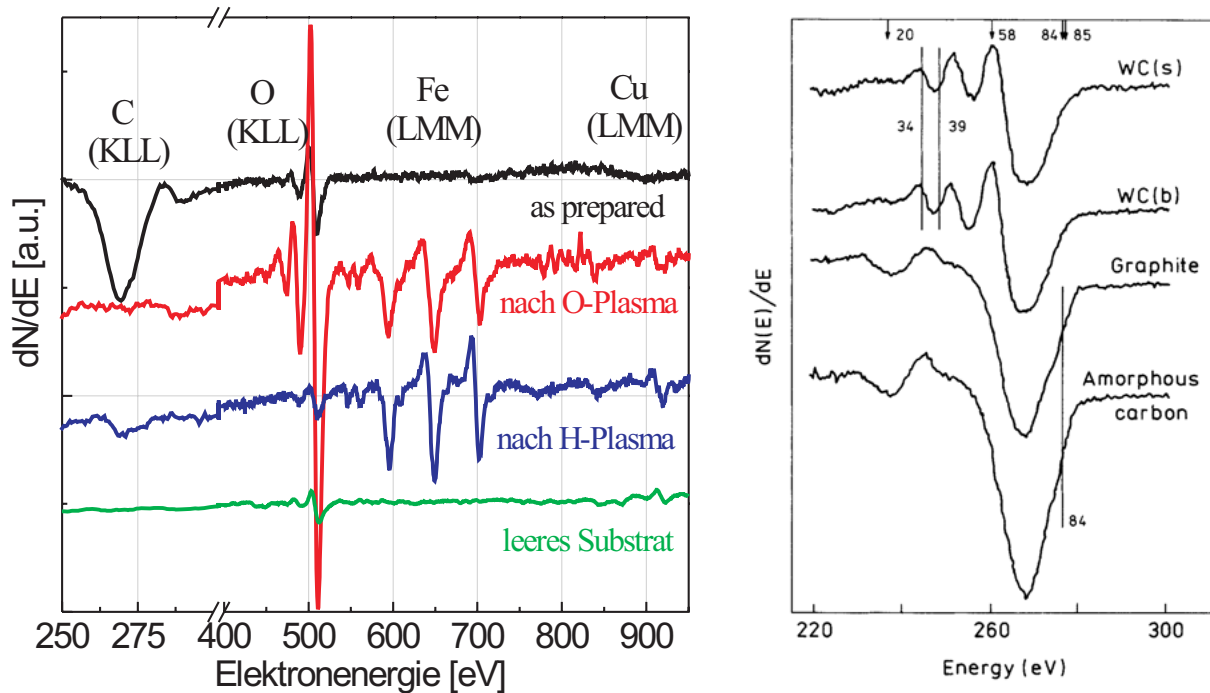


**Abb. 5.4:** Typisches SEM-Bild von  $\text{Fe}/\text{Fe}_x\text{O}_y$ -Kern/Hülle-Nanowürfeln auf einem GaAs-Substrat. Die Nanopartikel wurden mit Hilfe einer Rotieranlage (Spincoating) auf das Substrat aufgebracht.

### 5.1.3 In situ Reduktion von Oberflächen-Oxiden und Liganden

Als erstes wurde das GaAs-Substrat mit den  $\text{Fe}/\text{Fe}_x\text{O}_y$ -Nanowürfeln auf dem speziell angefertigten Probenhalter (Abschnitt 4.1) befestigt und in die UHV-Kammer eingebaut. Die Auger-Spektroskopie wurde als oberflächensensitive Methode benutzt, um die chemische Zusammensetzung der Nanopartikel zu untersuchen. In Abb. 5.5 (links) zeigt die schwarze Linie (1. von oben) das Auger-Spektrum der *as prepared* Nanopartikel. Wie erwartet, ist nur ein Kohlenstoff- und Sauerstoffsignal zu sehen, da die frisch hergestellten Nanopartikel mit 2-3 nm langen Liganden bedeckt sind. An unbehandelten Partikeln kann kein Eisensignal detektiert werden. Aus diesem Grund kann auch die genaue Analyse des Eisenoxids nicht durchgeführt werden. Die Form des Kohlenstoffpeaks ist ein zusätzlicher Beweis, dass es keine chemische Verbindung zwischen den Kohlenstoff- und den Eisenatomen gibt. Daher kann man annehmen, dass der Kohlenstoff amorph ist. Die Referenzspektren für amorphes bzw. einige chemischen Verbindungen des Kohlenstoffs mit anderen Materialien sind bei Lesiak *et al.* [105] (siehe auch Abb. 5.5, rechts) und Craig *et al.* [106] zu finden.





**Abb. 5.5:** links: Auger-Spektroskopie-Messungen an *as prepared* und plasmabehandelten Fe-Nanowürfeln. Von oben nach unten: unbehandelt, nach Sauerstoffplasmabehandlung, nach Wasserstoffplasmabehandlung, leeres Substrat nach der Anwendung des Sauerstoff- und Wasserstoffplasmas. rechts: Referenzspektren für amorphen Kohlenstoff und dessen chemische Verbindungen. Quelle: [105].

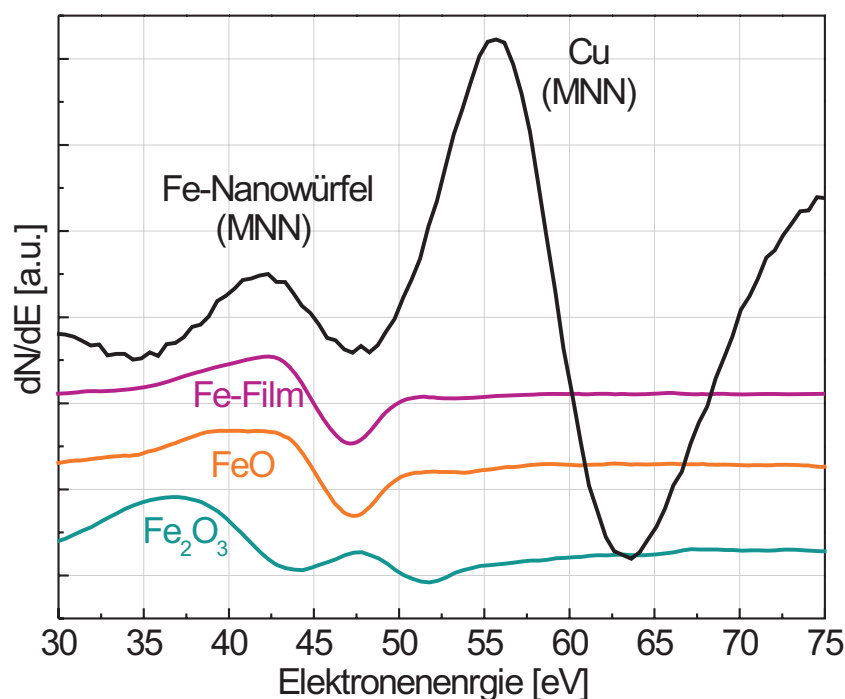
Wie in Abschnitt 4.3 beschrieben, wurde zur Säuberung und Oxidreduktion der Nanowürfel Sauerstoff- und Wasserstoffplasma schrittweise verwendet.

Die rote Linie (2. von oben) im Abb. 5.5 zeigt das Auger-Spektrum von Fe-Nanowürfeln nach der Behandlung mit Sauerstoffplasma (10 min, 0.05 mbar). Die Liganden (Kohlenstoff) wurden entfernt und der Sauerstoffpeak wird, wie erwartet, viel größer. Die Fe-Peaks sind nun gut zu erkennen, weil nach der Ligandenentfernung eine „saubere“ (C-freie) Oberfläche aus Eisenoxid entsteht.

Nach der Wasserstoffplasma-Behandlung (2.5 h, 0.07 mbar) wurde beobachtet, dass der Sauerstoffpeak deutlich kleiner geworden aber nicht komplett verschwunden ist (siehe die 3. Linie (blau) von oben in Abb. 5.5). Aus der Intensitätsauswertung nach Davis *et al.* [102] (Abschnitt 3.4.3) folgt, dass nun ca. 91% von metallischem Eisen auf der Oberfläche vorhanden ist. Dies bedeutet, dass die Eisenoxidhülle noch nicht komplett reduziert wurde.

Aus der Position des Eisenpeaks bei höheren Energien (Abb. 5.5) ist es nicht möglich darauf zu schließen, ob es sich um metallisches Fe oder doch um  $\text{Fe}_x\text{O}_y$  handelt. Diese Möglichkeit besteht jedoch bei der Analyse der Auger-Signale bei niedrigen Energien, die in der Abb. 5.6 gezeigt sind. Diese Auger-Übergänge sind stark von der chemischen Umgebung beeinflusst. Daher kann man Anhand der Form und des Energieschiffs feststellen, ob es sich um reines oder oxidiertes Eisen handelt. Die schwarze Linie (1. von oben) zeigt das gemessene Auger-Signal

von Fe-Nanowürfeln nach der Wasserstoffplasmabehandlung und die bunten Linien sind die Referenzspektren für reines Eisen, FeO und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [104], [134], [135], gemessen an einem *in situ* aufgedampften Eisenfilm, der dann unter kontrollierter Zugabe von Sauerstoff langsam oxidiert wurde. Es ist gut zu erkennen, dass nicht nur die Energie des Signals, sondern auch dessen Form etwas über die chemische Umgebung aussagt. Wenn man die Form des Fe-Peaks, der Nanopartikel mit den Referenzspektren vergleicht, sieht man, dass es am besten zum Spektrum von reinem Fe passt. Daraus kann man schließen, dass die Oberfläche der Nanopartikel nach der Wasserstoffplasmabehandlung oxidfrei ist. Jedoch, wie auch im Abschnitt 6.2.1 diskutiert wird, ist eine Restoxidschicht, die auf ca. 10% abgeschätzt wurde, zwischen Substrat und unterer Nanopartikellage nicht auszuschließen. Diese kann mit der Auger-Spektroskopie nicht nachgewiesen werden.

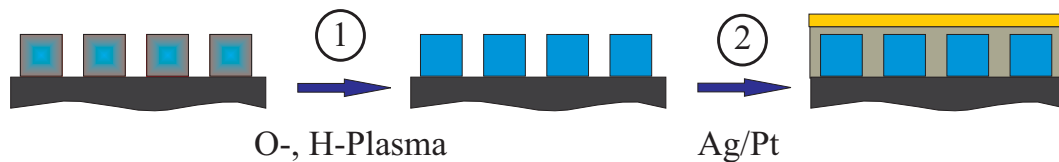


**Abb. 5.6:** Auger-Spektren bei kleinen Energien (MNN-Übergang für Eisen). Von oben nach unten: Fe-Nanowürfeln nach der H-Plasma-Behandlung, Referenzspektrum eines Fe-Films, FeO und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Quellen: [104], [134], [135].

Während der Analyse der Niederenergie-Peaks wurde auch festgestellt, dass in den Auger-Spektren noch ein zusätzlicher Peak von Kupfer vorhanden ist (Abb. 5.6 (schwarze Linie)), der bei höheren Energien nicht so deutlich zu sehen ist. Das liegt an der geringeren Austrittstiefe der Auger-Elektronen und der damit verbundenen Oberflächenempfindlichkeit bei niedrigen Energien. Das Kupfer wird vermutlich während der Plasmaprozedur von der Cu-Elektrode abgesputtert. Aus der Auger-Untersuchung kann man schließen, dass die Kupferschicht nur wenige Angström dick ist. Es ist auch bekannt, dass Eisen und Kupfer keine Legierung bilden [40], [136].

### 5.1.4 In situ Abdeckung der nicht oxidierten Fe-Nanowürfel mit Ag/Pt-Schutzschicht

Die weiteren magnetischen Untersuchungen an der Fe-Nanowürfelprobe fanden *ex situ* statt. Zum Schutz vor Oxidation wurde die Probe mit einer Ag/Pt-Schicht abgedeckt. Abb. 5.7 stellt die Herstellung der Proben für die weitere *ex situ* Messungen schematisch dar. Nachdem die Nanopartikelprobe mit Sauerstoff- bzw. Wasserstoffplasma behandelt wurde, wurde sie zunächst mit einer 15 nm dicken Ag-Schicht bedampft. Silber eignet sich besonders gut als Abdeckschicht, da Ag und Fe eine ähnliche Gitterkonstante besitzen [33] und beide Metalle keine Legierungen bilden [33], [40], [41]. Es ist bekannt, dass Silber Sauerstoffatome durchlässt, daher wurde die Silberschicht mit 3 nm Pt-Schicht „versiegelt“. Das Platin kann nicht direkt auf die Fe-Nanowürfel aufgedampft werden, weil diese zwei Materialien eine Legierung bilden [33].



**Abb. 5.7:** Schematische Darstellung des mehrstufigen Prozesses der Probenherstellung für die magnetischen *ex situ* FMR Messungen an oxidfreien Nanowürfeln: 1. Plasmabehandlung. Die Liganden an der Oberfläche werden entfernt und die Oxidhülle reduziert; 2. Die oxidfreien Nanopartikel werden mit 15 nm Silber und 3 nm Platin abgedeckt.

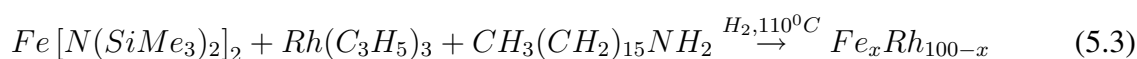
## 5.2 Fe<sub>x</sub>Rh<sub>100-x</sub>-Kern/Hülle-Nanopartikel

Die, in dieser Arbeit untersuchten, FeRh-Kern-Hülle-Nanopartikel wurden von D. Ciuculescu (AG B. Chaudret, Université Toulouse III-Paul Sabatier, Frankreich) synthetisiert. Je nach Synthesart besitzen die Nanopartikel entweder eine Fe-reiche oder eine Rh-reiche Hülle und dem entsprechend einen Rh-reichen oder einen Fe-reichen Kern.

### 5.2.1 Synthese und Strukturuntersuchung

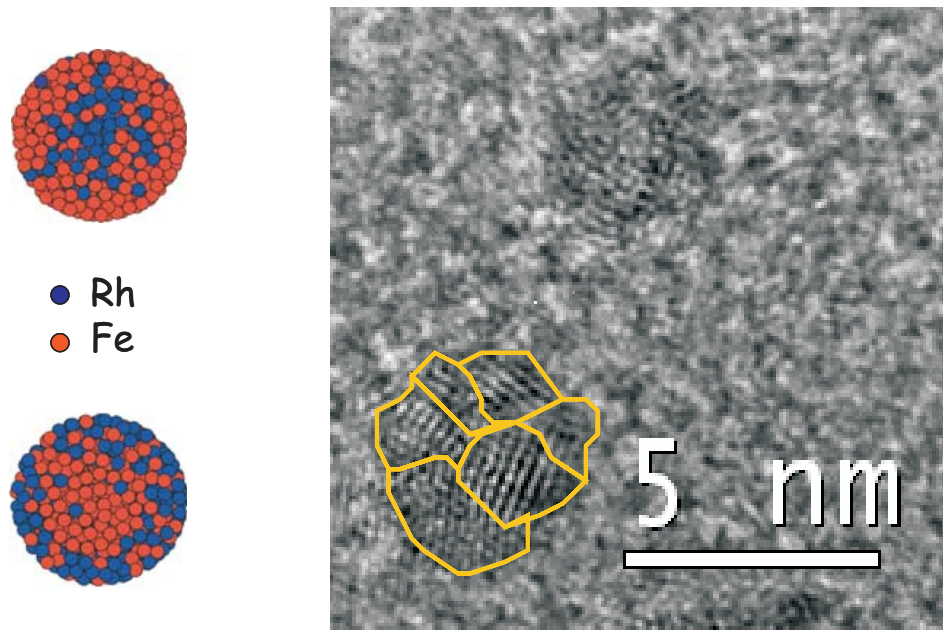
#### Nanopartikel mit Rh-reichem Kern

Die Synthese von FeRh-Kern-Hülle-Nanopartikeln basiert auf der Reduktion von  $Rh(C_3H_5)_3$ - und Dekomposition von  $Fe[N(SiMe_3)_2]_2$ -Präkursoren in einer  $H_2$ -Atmosphäre. Diese Methode wird aufgrund des langen (über mehreren Stunden) Erhitzens in einer Wasserstoffatmosphäre in der Chemie *Hydrierung* genannt. Gl. 5.3 stellt die chemische Reaktion des Partikelherstellungsprozesses dar.



Die metallischen Präkursoren ( $Rh(C_3H_5)_3$  und  $Fe[N(SiMe_3)_2]_2$ ) sowie das Ligandensystem (Hexadecylamin:  $CH_3(CH_2)_{15}NH_2$ ) werden unter Wasserstoffatmosphäre bis  $T = 110^\circ C$  erhitzt. Unter dieser Bedingung findet zunächst die Reduktion des Rh-Präkursors statt. Es entstehen Rh-Keime, die später zu den Rh-reichen Kernen werden. Kurz danach erfolgt die thermische Zersetzung, die sogenannte Dekomposition, des Fe-Präkursors. Die bei der Reaktion frei gesetzten Fe-Atome lagern sich an die schon vorhandenen Rh-Keime an und bilden eine Fe-reiche Hülle. Das Hexadecylamin verhindert die Koagulation zwischen den Nanopartikeln in der Lösung und hat keine Auswirkung auf das Partikelwachstum [54], [55].

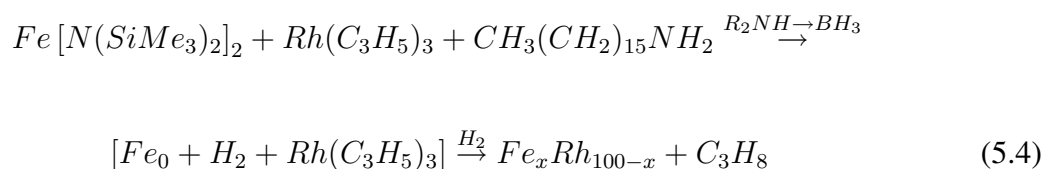
Zwar findet die Reduktion des Rh-Präkursors früher statt, ist aber zu dem Zeitpunkt, zu dem die Dekomposition des Fe-Präkursors beginnt, noch nicht komplett abgeschlossen. Das bedeutet, dass man als Endprodukt Nanopartikel mit einem Rh-reichen Kern und einer Fe-reichen Hülle erhält. In Abb. 5.8 (links) ist ein FeRh-Kern/Hülle-Nanopartikel mit Rh-reichem Kern gezeigt. Die blaue Kreise repräsentieren die Rh-Atome, die sich vor allem im Inneren der Partikel befinden und die orangene Kreise sind die Fe-Atome, die hauptsächlich an der Oberfläche liegen.



**Abb. 5.8:** links: Die schematische Darstellung der  $FeRh$ -Kern/Hülle-Nanopartikel mit einem  $Rh$ -reichen (oben) bzw. einem  $Fe$ -reichen (unten) Kern. Blaue Kreise repräsentieren die  $Rh$ -Atome und die orangene Kreise die  $Fe$ -Atome. rechts: Hochauflösende TEM-Aufnahme von  $FeRh$ -Nanopartikeln. Die polykristalline Struktur der Nanopartikel ist gut zu erkennen. Quelle: [55]

### Nanopartikel mit Fe-reichem Kern

Die Synthese von Nanopartikeln mit Fe-reichem Kern/ $Rh$ -reicher Hülle, die im Rahmen dieser Arbeit ebenso untersucht wurden, wird gemäß Gl. 5.4 in zwei Schritten durchgeführt:



Im ersten Schritt (Gl. 5.4, Teil 1) werden alle Komponenten ( $Fe$ -,  $Rh$ -Präkursoren und Ligandensystem) zusammengefügt. Zusätzlich wird in das System Bor-haltiges Amin ( $R_2NH \rightarrow BH_3$ ) hinzugefügt, das die Dekomposition des  $Fe$ -Präkursors beschleunigt. Die freigesetzten  $Fe$ -Atome bilden einen  $Fe$ -reichen Kern, während die Reduktion des  $Rh$ -Präkursors nur im zweiten Schritt stattfindet. Im zweiten Schritt (Gl. 5.4, Teil 2) wird dem System Wasserstoff zugefügt, so dass die Reduktion des  $Rh$ -Präkursors stattfindet. An der Stelle wird Propangas freigesetzt. Das Ligandensystem sorgt dafür, dass die Nanopartikel im Lösung stabil bleiben. Nach der Synthese erhält man eine kolloidale Lösung aus Kern-Hülle-Nanopartikeln mit Fe-reichem Kern/ $Rh$ -reicher Hülle. Abb. 5.8 (links) zeigt ein  $FeRh$ -Kern/Hülle-Nanopartikel mit Fe-reichem Kern.

Durch die Variation des Verhältnisses der Fe- bzw. Rh-Präkursoren, wurden Nanopartikel mit unterschiedlicher Zusammensetzung ( $\text{Fe}_{80}\text{Rh}_{20}$  und  $\text{Fe}_{50}\text{Rh}_{50}$ ) hergestellt. Die Nanopartikel aus beiden Synthesemethoden haben einen mittleren Durchmesser von 2 nm, welcher aus TEM-Bilder ermittelt wurde [55]. In Abb. 5.8 (rechts) ist eine hochauflösende Aufnahme der FeRh-Nanopartikel dargestellt. Dort ist zu erkennen, dass die Nanopartikel polykristallin sind (die kleinen Kristallite sind gelb markiert). Aufgrund des Auflösungsvermögens des Mikroskops, ist es leider nicht möglich sowohl die Kern/Hülle-Struktur als auch den Gitterparameter zu bestimmen. Mehr Details zur Nanopartikelherstellung und Strukturcharakterisierung findet man bei Ciuculescu *et al.* [54], [55]. Dort wurde mittels EXAFS-Untersuchungen gezeigt, dass die Nanopartikel entweder einen Fe-reichen oder Rh-reichen Kern besitzen. Es wurde indirekt nachgewiesen, dass die Nanopartikel mit Rh-reichem Kern eine fcc-Struktur wie die Rh-Nanopartikel besitzen. Die Nanopartikel mit Fe-reichem Kern haben wie die Fe-Cluster eine polyhedral-Struktur<sup>1</sup>. Bei Smekhova *et al.* [137] wurde mit Hilfe XANES-Messungen gezeigt, dass die Nanopartikel nicht oxidiert sind.

### 5.2.2 Probenpräparation für magnetische Messungen

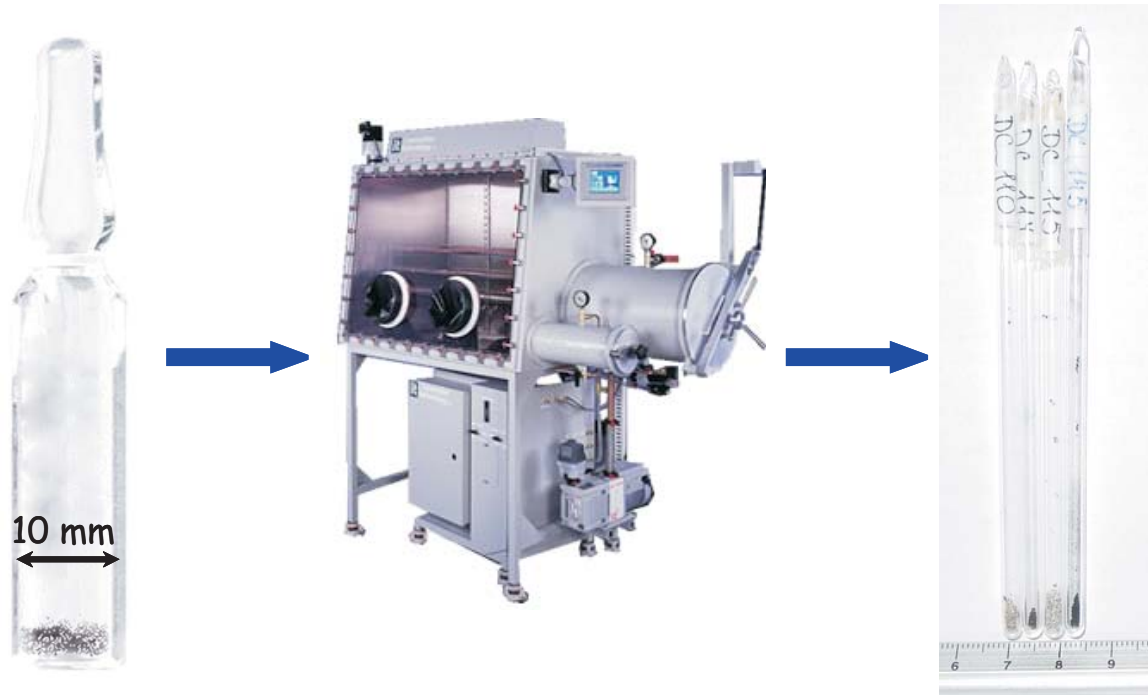
Die komplette Synthese der  $\text{Fe}_x\text{Rh}_{100-x}$ -Kern/Hülle-Nanopartikel findet an der Universität in Toulouse (Frankreich) in einer Glovebox unter Sauerstoffausschluß statt, so dass die Nanopartikel nicht oxidiert sind. Wie schon oben erwähnt, wurde es bei Smekhova *et al.* [137] durch XANES-Messungen bestätigt. Nachdem die Synthese abgeschlossen ist, werden die FeRh-Nanopartikel in großen Glaskapseln mit Durchmesser von 10 mm (wie in Abb. 5.9 (links) gezeigt) unter Ar-Atmosphäre versiegelt, um die Nanopartikel von der Oxidation zu schützen. In dieser Form wurden die FeRh-Nanopartikel nach Duisburg geliefert.

Die ersten Test-Messungen wurde mit den Originalkapseln bei Raumtemperatur durchgeführt, indem der obere Teil des Resonators teilweise abgebaut wurde, um die Glaskapseln zu positionieren. In Abb. 5.10 sind die Spektren von zwei FeRh-Nanopartikelproben dargestellt. Solche Testmessungen wurden für alle aus Frankreich gelieferten Proben durchgeführt.

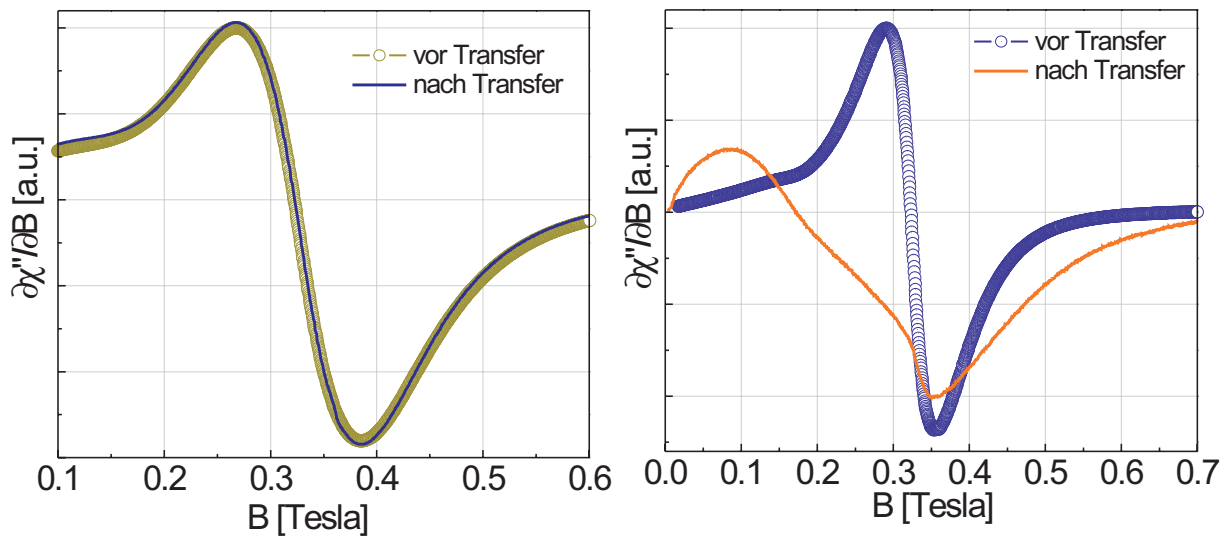
Für die weitere Analyse mittels FMR-Technik (X-Band und K-Band, Temperaturabhängigkeit) sind bestimmte Probenabmessungen (maximaler Durchmesser 5 mm) erforderlich. Aus diesem Grund mussten die Nanopartikel aus den Glaskapseln in spezielle auf einer Seite geschlossene Quarzglasröhrchen (Suprasil, Durchmesser 5 mm), die für FMR-Resonatoren geeignet sind, transferiert werden. Der Nanopartikeltransfer wurde, innerhalb einer Glovebox (in Duisburg) durchgeführt (siehe Abb. 5.9). Die Glaskapseln wurden dazu mit einem Diamantschneider am Hals aufgeschnitten und abgebrochen. Mittels eines speziellen Trichters wurden die Nanopartikel ins Röhrchen geschüttet und mit einem Gummideckel luftdicht verschlossen und dann aus der Glovebox entnommen.

---

<sup>1</sup>ungeordnete bcc-Struktur



**Abb. 5.9:**  $\text{FeRh}$ -Nanopartikel wurden in einer Glovebox aus der großen Glaskapsel ins dünne Quarzglasröhrchen für FMR-Messungen transferiert.



**Abb. 5.10:** FMR-Spektren bei  $\nu = 9.4 \text{ GHz}$  und  $T = 295 \text{ K}$  von der  $\text{FeRh}$ -Nanopartikel vor und nach dem Transfer in das für die FMR geeigneten Quarzglasröhrchen. links: Erfolgreicher Transfer. Der Spektren vor und nach dem Transfer sind identisch. Die Spektren sind auf gleiche Amplituden (y-Achse) reskaliert. rechts: Die Form, die Linienbreite sowie die Resonanzposition des aufgenommenen Spektrums nach dem Transfer unterscheiden sich von denen im Ausgangszustand. Die Nanopartikel sind hier oxidiert.

Danach wurde ein Ende des Röhrchens in flüssigen Stickstoff eingetaucht und somit ein Unterdruck im Röhrchen erzeugt, während das andere Ende des Röhrchens mit Hilfe des Gasbrenners zugeschmolzen wurde. In Abb. 5.9 (rechts) sind die verschlossenen Quarzglasröhrchen



mit den FeRh-Nanopartikeln dargestellt. Die Röhrchen haben einen Durchmesser von 5 mm und erfüllen somit die Voraussetzungen für die weiteren FMR-Untersuchungen.

Beim nächsten Test wurde überprüft, dass der Transfer der Nanopartikel in die dünnen Quarzglasröhrchen gelungen ist und die Nanopartikel nicht oxidiert sind. In Abb. 5.10 (links) ist zu erkennen, dass das Absorptionsspektrum einer Probe vor und nach dem Transfer die gleiche Linienform und Resonanzposition aufweist und die Nanopartikel nicht oxidiert sind. Eine andere Probe (siehe Abb. 5.10 (rechts)) zeigt nachdem Transfer ein komplett anderes Verhalten, woraus man schließen kann, dass die Nanopartikel in diesem Fall oxidiert sind.

Diese Vergleich wurde für alle vorhandenen Proben durchgeführt und nur die nicht oxidierten FeRh-Nanopartikel wurden weiter untersucht.



# 6 Magnetische Eigenschaften von Fe-Nanowürfeln

In diesem Kapitel werden die magnetischen Eigenschaften von Fe/Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-Kern/Hülle- (Abschnitt 6.1) bzw. von nicht oxidierten Fe-Nanowürfeln (Abschnitt 6.2) beschrieben. Die Fe/Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-Nanowürfel Probe wurde zunächst im oxidierten Zustand mittels FMR-Technik analysiert, anschließend wurden die Oberflächenoxide mittels Wasserstoffplasma reduziert und die Probe mit einer Ag/Pt-Schutzschicht versehen. Die Analyse der nicht oxidierten Fe-Nanowürfel wurde mittels FMR und SQUID durchgeführt. Des Weiteren wurden theoretische Simulationen (Abschnitte 6.2.1 und 6.2.2) für diese Fe-Würfel an die experimentellen Kurven angepasst. Die daraus bestimmten magnetischen Parameter werden diskutiert.

## 6.1 Fe/Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-Kern/Hülle-Nanowürfel

Die magnetische Charakterisierung der *as prepared* Fe/Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-Kern/Hülle-Nanopartikel wurde mittels FMR-Messungen durchgeführt. Dafür wurden die Fe/Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-Nanowürfel auf GaAs-Substrate mittels der Spincoating-Methode [128], [129] abgeschieden (Abschnitt 5.1). Die Anordnung der Nanowürfel auf dem Substrat wurde mit SEM untersucht.

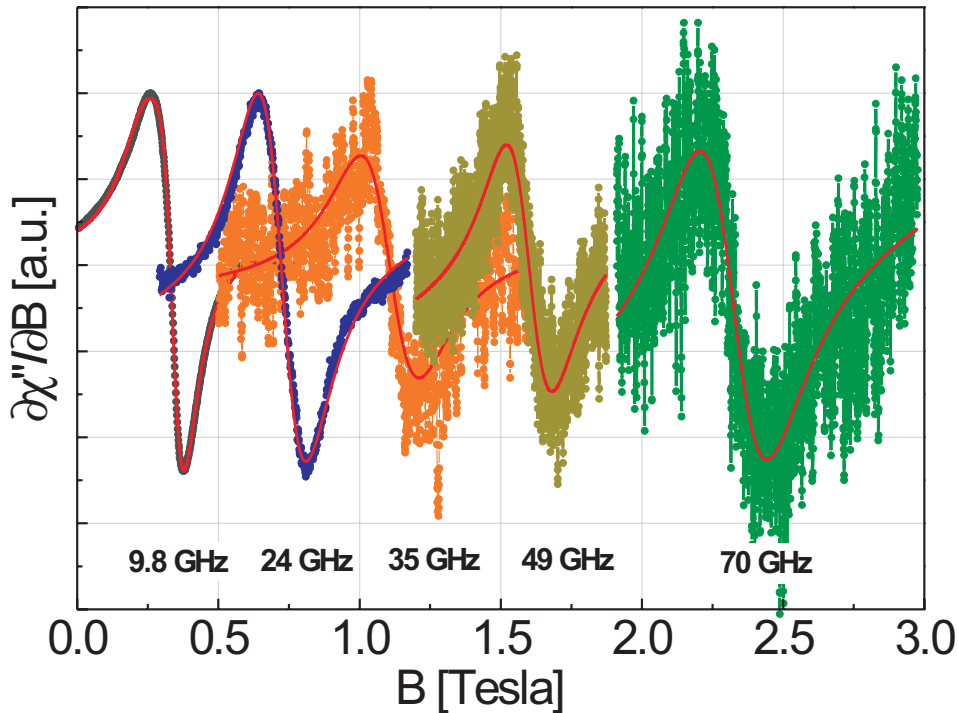
Zunächst wurden die Fe/Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-Kern/Hülle-Nanopartikel mittels konventioneller FMR (Abschnitt 3.2.1) bei unterschiedlichen Frequenzen (9-70 GHz) und Zimmertemperatur (T = 295 K) zur Bestimmung des spektroskopischen Splitting-Faktors (g-Faktor) und des Dämpfungsparameters  $\alpha$  vermessen. Abb. 6.1 (bunte Kurven) stellt die Messungen bei 10, 24, 35, 49 und 70 GHz dar. Die experimentell gemessenen Daten wurden mit der abgeleiteten Lorentz-Funktion gemäß Gl. 3.9 angepasst (durchgezogene Linien in Abb. 6.1). Aus der Anpassung wurden die Position der Resonanzfelder und die Linienbreite ermittelt.

Bei der Auftragung der Resonanzfelder gegenüber der Messfrequenz wurden festgestellt, dass es keine lineare Abhängigkeit gibt. D.h., diese kann nur mit Hilfe einer quadratischen Funktion mit einem zusätzlichen effektiven Magnetfeld  $B_{eff}$  beschrieben werden. Dieses effektive Feld beschreibt ein Entmagnetisierungsanteil in der Probenebene der durch dipolare Kopplung der einzelnen Nanopartikel untereinander zustande kommt. Eine genaue Beschreibung zu diesem Beitrag folgt im Abschnitt 6.2.2. Hier sei nur erwähnt, dass diese Beitrag auf

Grund der geringen Magnetisierung der oxidierten Partikel und geringen dipolaren Wechselwirkung ein sehr kleinen Beitrag liefert, der im Bereich von 1% des Resonanzfeldes liegt. In Abb. 6.2 (links) sind die ermittelten Resonanzfelder gegen die quadratische Messfrequenz aufgetragen. Wie im Abschnitt 2.2 beschrieben, beinhaltet das gyromagnetische Verhältnis  $\gamma$  den  $g$ -Faktor, daher kann dieser durch Anpassung der experimentellen Daten an die folgende Funktion bestimmt werden:

$$\left(\frac{\omega}{\gamma}\right)^2 = B_{res}^2 - B_{eff}B_{res} \quad (6.1)$$

Aus der Anpassung ergab sich  $g = 2.07 \pm 0.03$ . Die Bestimmung des  $g$ -Faktors ist in diesem Fall mit einem großem Fehler verbunden, aufgrund der Asymmetrie der Signale (siehe Abb. 6.1) und größerem Rauschen bei höheren Frequenzen: 49 GHz und 70 GHz. Der Einfluss von  $B_{eff}$  auf den Fehler des  $g$ -Faktors ist im Vergleich dazu sehr gering. Im Rahmen des Fehlers stimmt der  $g$ -Faktor mit dem im Volumenmaterial ( $g_{Fe-bulk} = 2.09$ ) überein. Der kleinere Wert für den  $g$ -Faktor kann auch durch den Einfluss der Eisenoxidschicht erklärt werden, da manche Oxide einen  $g$ -Faktor von 2.00-2.025 aufweisen [138].



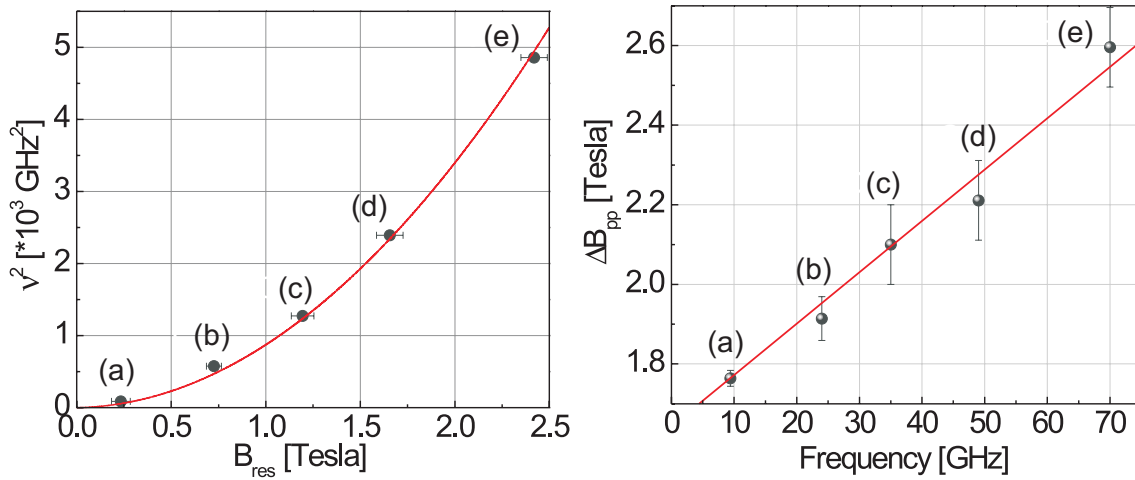
**Abb. 6.1:** Konventionelle Multifrequenz-FMR-Messungen (9-70 GHz) eines Ensembles von  $Fe/Fe_xO_y$ -Kern/Hülle-Nanopartikeln bei Zimmertemperatur ( $T = 295$  K). Die Symbole stellen die experimentell gemessenen Daten dar und die durchgezogenen Linien sind die Anpassungen mit einer Lorentz-Funktion.

Indem der  $g$ -Faktor in Gl. 2.3 eingesetzt wurde, wurde der isotrope Wert für das Resonanzfeld bei 9.8 GHz von 0.34 Tesla berechnet, der mit dem Resonanzfeld von  $0.33 \pm 0.015$  Tesla, das mittels Anpassung der experimentellen Daten bestimmt wurde, übereinstimmt. Die Nanopartikel sind somit superparamagnetisch bei Zimmertemperatur.

Aus der frequenzabhängigen Messungen der Linienbreite kann der Dämpfungsparameter  $\alpha$  ermittelt werden. In Abb. 6.2 (rechts) sind die Werten für die Linienbreite gegenüber der Frequenz aufgetragen und mit folgender Funktion [66], [139], [140]:

$$\Delta B_{pp} = \alpha \frac{2}{\sqrt{3}} \frac{\omega}{\gamma} + \Delta B_{pp}^{inhom} \quad (6.2)$$

angepasst. Aus der Anpassung ergab sich ein  $\alpha = 0.032 \pm 0.008$ . Der  $\Delta B_{pp}^{inhom}$  (Achsenabschnitt) ist der nicht intrinsische Anteil der Linienbreite. Dieser ist auf die Inhomogenität der magnetischen Parameter zurückzuführen. Die große Schwankung in der Bestimmung der Linienbreite hat ihre Ursache ebenfalls in der Asymmetrie und dem Signal/Rausch-Verhältnis (siehe Abb. 6.1). Auf die Asymmetrie der Resonanzlinie wird im folgenden Kapitel noch im Detail eingegangen.

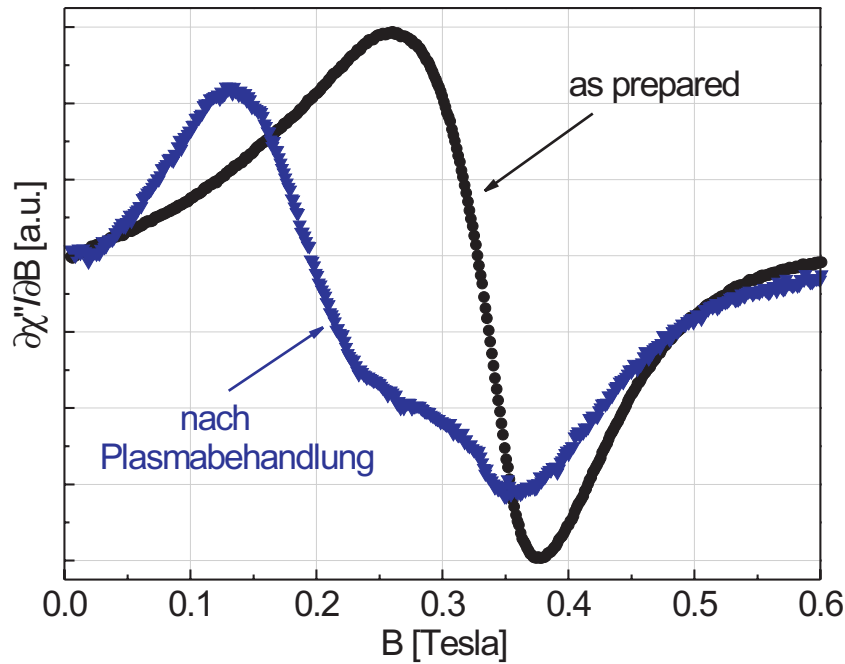


**Abb. 6.2:** links: Die Frequenzabhängigkeit des Resonanzfeldes eines Ensembles von Fe/Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-Kern/Hülle-Nanowürfeln (Symbole) und die Anpassungsfunktion (durchgezogene Linie). Aus der Anpassung wurde ein  $g = 2.07 \pm 0.03$  bestimmt. rechts: Frequenzabhängigkeit der Linienbreite. Aus der Steigung erhält man den Dämpfungsparameter  $\alpha = 0.032 \pm 0.008$ . Die Frequenzen sind: (a) 9.8 GHz, (b) 24 GHz, (c) 35 GHz, (d) 49 GHz, (e) 70 GHz.

Wegen des unbekannten Anteils des reinen Fe bzw. des Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub> konnte für die *as prepared* Nanopartikel keine genaue Analyse des Absorptionsspektrums durchgeführt werden, wie dies im folgenden Abschnitt 6.2.1 möglich ist.

## 6.2 Magnetische Messungen an nicht oxidierten Fe-Nanowürfeln

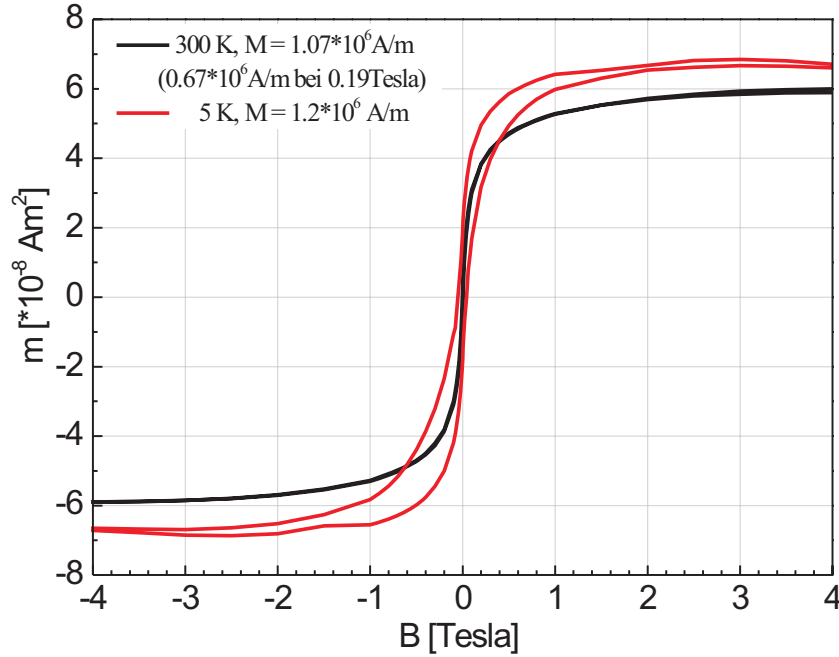
Nach der im Abschnitt 5.1.3 beschriebenen Plasmabehandlung der Nanopartikel wurden die FMR-Messungen an den nicht oxidierten Nanopartikeln wiederholt. Abb. 6.3 stellt die bei  $\nu = 9.8$  GHz und  $T = 295$  K gemessene Resonanzlinie vor (schwarz) und nach (blau) der Plasmabehandlung dar. Diese Messung wurde in der Probenebene durchgeführt, man sieht zwei sich überlagernde Resonanzen, die zu kleineren Feldern verschoben sind. Durch die Reduktion des Eisens hat sich die Magnetisierung der Nanopartikel erhöht, dies führt für FMR-Messung in der Probenebene generell zu einer Verschiebung der Resonanzfelder zu kleineren Werten. Das Spektrum der reduzierten Nanopartikel kann jetzt mit zwei abgeleiteten Lorentz-Linien angepasst werden. Das Resonanzfeld der 1. Linie liegt bei 0.19 Tesla. Die Position des Resonanzfeldes für die 2. Linie liegt etwa bei 0.28 Tesla. Die zwei Resonanzen entstehen durch die Partikelanordnung bzw. Anordnung der leichten und schweren Richtungen der Magnetisierung der einzelnen Partikel in der Substratebene.



**Abb. 6.3:** Konventionelle FMR-Spektren von as prepared  $\text{Fe}/\text{Fe}_x\text{O}_y$ -Kern/Hülle-Nanowürfeln (schwarz) und nicht oxidierten Fe-Würfeln nach der Wasserstoffplasmabehandlung, eingebettet in eine Ag/Pt-Matrix (blau). Die FMR-Spektren wurden bei Zimmertemperatur  $T = 295$  K und einer Frequenz  $\nu = 9.8$  GHz aufgenommen.

Abb. 6.4 zeigt die Messung des magnetischen Momentes der Probe als Funktion des Magnetfeldes bei 5 und 300 K. Daraus kann die Magnetisierung der Probe als Verhältnis der Sätti-

gungsmagnetisierung  $M_S$  und des gesamten magnetischen Volumens  $V_{Ges}$  der Probe bestimmt werden:  $M = \frac{M_S}{V_{Ges}}$ .

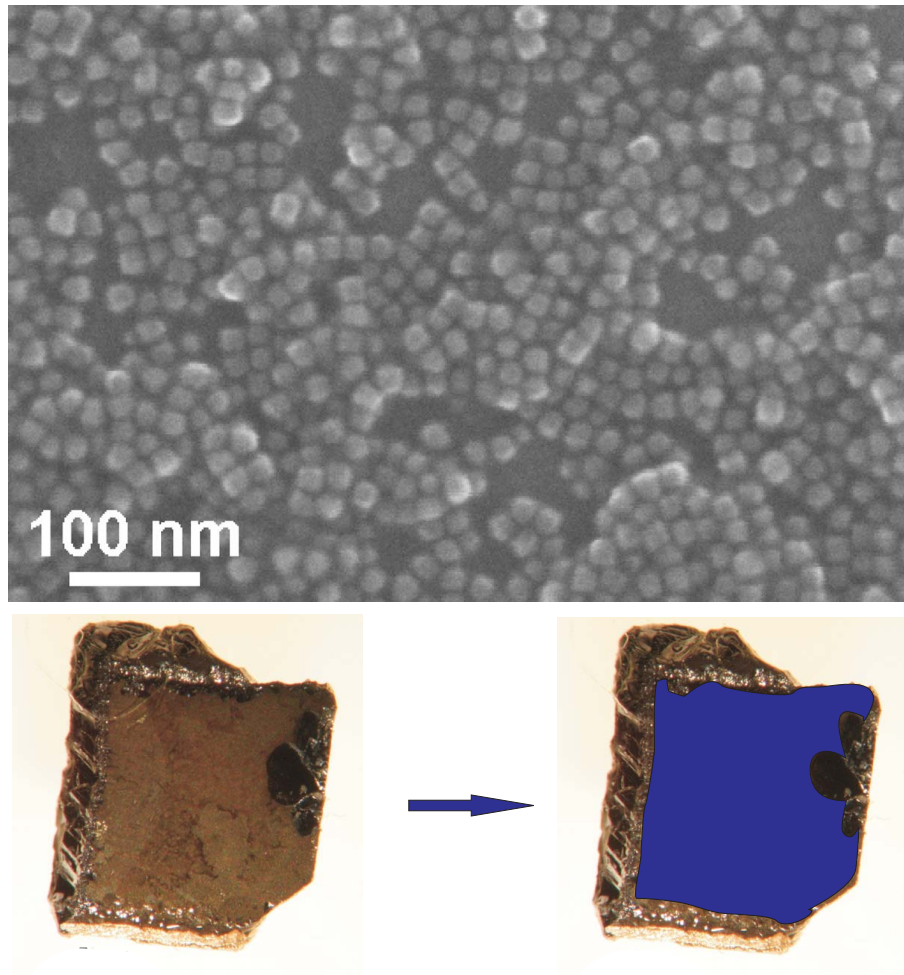


**Abb. 6.4:** Hysteresemessung an plasmabehandelten (oxidfreien) Fe-Nanowürfeln bei 5 K und 300 K. Daraus wurde die Magnetisierung der Probe als Verhältnis der Sättigungsmagnetisierung zum gesamten magnetischen Volumen ermittelt. Die Magnetisierung beim Resonanzfeld beträgt  $M(0.19 \text{ Tesla}) = 0.67 \text{ A/m}$ . Die Sättigungsmagnetisierung der nicht oxidierten Fe-Nanowürfel beträgt  $M_S(5 \text{ K}) = (1.2 \pm 0.12) \cdot 10^6 \text{ A/m}$ .

$V_{Ges}$  bzw. der Füllfaktor  $f$  der Probe, der auch für die Bestimmung des Entmagnetisierungsfeldes [141], [142], [143] in Abschnitt 6.2.2 notwendig ist, wurde mit Hilfe der SEM-Bilder (wie in Abb. 6.5 (oben)) und Aufnahme der Probe nach der Plasmabehandlung und Abdeckung mit Ag/Pt-Schutzschicht (siehe Abb. 6.5 (unten)) abgeschätzt. Die SEM-Bilder wurden in schwarz-weiß Bilder transformiert und nach Belegung bzw. magnetischem Volumen ausgewertet. Aus diesen Bildern erkennt man auch, dass die Nanopartikel teilweise eine zweite Lage bilden, die bei der Belegungsauswertung mitberücksichtigt wurde. Die gesamte belegte Fläche bzw. das gesamte Volumen einer Schicht  $V_{Schicht}$  wurde aus der Aufnahme der untersuchten Probe ermittelt. Abb. 6.5 (unten) zeigt die untersuchte Probe nach der Plasmabehandlung. Am Anfang des Experimentes hatte die Probe die Standardabmessungen von 4x4 mm. Anschließend ist die Probe auf den blau markierten Bereich verkleinert worden um zu gewährleisten, dass die Ag/Pt-Schutzschicht wirklich alle Nanopartikel abdeckt. Die Probenabmessungen sind jetzt ca. 3x3 mm.

Aus der SEM-Analyse mehrerer Bereiche der Probe ergab sich der folgende Füllfaktor: untere Schicht der Nanowürfel  $f_{u.Schicht} = V_{Wuerfel}/V_{Schicht} = 0.46$ , obere Schicht

$f_{o.Schicht} = V_{Wuerfel}/V_{Schicht} = 0.03$ . Dabei ist  $V_{Schicht}$  und  $V_{Wuerfel}$  das Volumen der kompletten Schicht bzw. dasjenige der in dieser Schicht befindlichen Nanowürfel.



**Abb. 6.5:** oben: Die untersuchte Fe/Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-Würfelprobe vor dem Plasmaverfahren. unten: Nach der Plasmabehandlung und Abdeckung mit Ag/Pt-Schutzschicht. Die nicht abgedeckten Rände der Probe wurden abgeschnitten. unten, links: Eine Aufnahme der Probe. unten, rechts: Die mit Nanowürfeln belegte Fläche wurde für die Bestimmung des Füllfaktors markiert.

Die Sättigungsmagnetisierung der nicht oxidierten Fe-Nanowürfel beträgt  $M_S(5\text{ K}) = (1.2 \pm 0.12) \cdot 10^6\text{ A/m}$ . Dies entspricht etwa 70% der Fe-bulk Magnetisierung ( $1.7 \cdot 10^6\text{ A/m}$ ). Die Magnetisierung bei Zimmertemperatur und einem Resonanzfeld  $B_{res} = 0.19\text{ T}$  (erste Resonanzlinie, FMR-Spektrum nach der Plasmabehandlung Abb 6.3 (blau)) ist dann  $M(B_{res}) = (0.67 \pm 0.12) \cdot 10^6\text{ A/m}$ . Die Magnetisierung beim Resonanzfeld wird später für die Simulation des Hochfrequenzsuszeptibilitätstensor  $\chi$  zur Berechnung der Anisotropiekonstante, des g-Faktors und des Dämpfungsparameters (Abschnitt 6.2.1) und in OOMMF-Simulationen (Abschnitt 6.2.2) zur Bestimmung des Entmagnetisierungsfeldes eingesetzt.

Die Verminderung der Magnetisierung um 30% gegenüber dem Fe-bulk Wert kann nicht ausschließlich durch die mögliche Anwesenheit einer Restoxidschicht (ca. 10%-FeO) zwischen Nanowürfel und Substrat erklärt werden. Nur wenn eine Anti-Parallele-Anordnung der magnetischen Momente von Fe-Kern und möglichem antiferromagnetischen Eisenoxid in Betracht gezogen wird, würde dieser Effekt ausreichen. Allerdings würde eine solche antiferromagnetische Kopplung in den später folgenden FMR-Messungen eindeutig nachweisbar sein. Eine andere mögliche Erklärung der reduzierten Magnetisierung kann aus der Tatsache entstehen, dass die Nanowürfel nach der Wasserstoffplasmabehandlung eine teilweise amorphe Oberfläche aufweisen. Das würde ebenfalls zu einem kleineren Magnetisierungswert führen (siehe Abb. 2.2 und Ref [36]). Eine weitere Reduzierung der Magnetisierung wäre möglich in dem die  $\text{Fe}_x\text{O}_y$ -Hülle nach H-Plasmabehandlung in der Struktur von nicht magnetischen  $\gamma$ -Eisen kristallisiert. Dieses ist aber nur bei höheren Temperaturen wahrscheinlich, die bei Plasmabehandlung nicht erreicht werden. Ein vergrößerte Gitterparameter, wie er z.B. bei oxidierten Nanopartikeln gemessen wurde, führt im Allgemeinen nur zu einer Vergrößerung der Magnetisierung. Des Weiteren gilt dies aber nur für die Cluster (unter 2 nm) [31], [144], bei größeren Nanopartikel spielt es keine Rolle. Alle diese Effekte zusammen würden aber immer noch nicht zu einer Reduzierung der Magnetisierung von 30% führen. Eine Strukturanalyse der plasmabehandelten Nanopartikel war im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich.

### 6.2.1 Hochfrequenzsuszeptibilitätstensor

Die nicht oxidierten Fe-Nanowürfel wurden mittels FMR-Technik sowohl *in plane* (Magnetfeld  $\parallel$  zur Substrat Ebene, Abb. 6.3) als auch *out of plane* (Magnetfeld  $\perp$  zur Substrat Ebene) vermessen. Um die beobachteten Spektren weiter interpretieren zu können, wurde der Imaginärteil (Abschnitt 2.2.2) der ersten Komponente des Hochfrequenzsuszeptibilitätstensors  $\chi''$  als Funktion des externen Magnetfeldes berechnet und nach dem äußeren Magnetfeld abgeleitet (Abb. 6.6).

Das experimentell gemessene Signal ist proportional zur absorbierten Mikrowellenleistung  $P$  und korreliert mit  $\chi''$  gemäß

$$P = \frac{1}{2} \omega \mu_0 b_1^2 \chi'' \quad (6.3)$$

mit der magnetischen Feldstärke der Mikrowelle  $b_1$  [99]. Als erstes muss zur Bestimmung von  $\chi''$  die Landau-Lifschitz-Gleichung gelöst werden:

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = -\gamma \left[ \vec{M} \times \vec{B}^{eff} \right] + \frac{\alpha}{M} \left[ \vec{M} \times \frac{d\vec{M}}{dt} \right] \quad (6.4)$$



mit dem Ansatz:

$$\vec{M} = \vec{M}_S + \vec{m} \cdot e^{i\omega x} \quad (6.5)$$

und

$$\vec{B}^{eff} = \begin{pmatrix} b_{rf} \cdot e^{i\omega x} \\ 0 \\ B_0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} F_{M_x} \\ F_{M_y} \\ F_{M_z} \end{pmatrix}, F_{M_i} = \frac{\partial F}{\partial M_i} \quad (6.6)$$

mit der Magnetisierung  $\vec{M}$ , die aus dem statischen ( $M_S$ ) und dem dynamischen ( $\propto e^{i\omega x}$ ) Teil besteht.  $\vec{B}^{eff}$  ist das effektive interne Magnetfeld, die  $F_{M_i}$  stellen die Ableitung des freien Energiedichtefunktionalen bezüglich der Richtung der Magnetisierung dar und  $b_{rf}$  ist der hochfrequente Anteil des Magnetfeldes. Die Berechnung der Anisotropiebeiträge zur freien Energie sind bei R. Meckenstock [66] zu finden. Es gilt:

$$i\omega e^{i\omega t} \begin{pmatrix} m_x \\ m_y \\ m_z \end{pmatrix} = -\gamma \left[ \begin{pmatrix} M_{s_y} \\ M_{s_z} b_{rf} e^{i\omega t} - M_{s_x} B \\ -M_{s_y} b_{rf} e^{i\omega t} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} m_y B \\ -m_x B \\ 0 \end{pmatrix} \cdot e^{i\omega t} \right] + \begin{pmatrix} (M_{s_y} + m_y e^{i\omega t}) F_{M_z} - (M_{s_z} + m_z e^{i\omega t}) F_{M_y} \\ (M_{s_z} + m_z e^{i\omega t}) F_{M_x} - (M_{s_x} + m_x e^{i\omega t}) F_{M_z} \\ (M_{s_x} + m_x e^{i\omega t}) F_{M_y} - (M_{s_y} + m_y e^{i\omega t}) F_{M_x} \end{pmatrix} \right] + \frac{i\omega\alpha}{|\vec{M}|} e^{i\omega t} \begin{pmatrix} M_{s_y} m_z - M_{s_z} m_y \\ M_{s_z} m_x - M_{s_x} m_z \\ M_{s_x} m_y - M_{s_y} m_x \end{pmatrix} \quad (6.7)$$

Die Gl. 6.7 muss in die folgende Form gebracht werden und den Hochfrequenzsuszeptibilitätstensor zu bestimmen:

$$\vec{m} = \underline{\underline{\chi}} \cdot \vec{b} \quad (6.8)$$

mit dem Hochfrequenzsuszeptibilitätstensor  $\underline{\underline{\chi}}$ . Wenn man nun die Beiträge für die freie Energiedichte, die sich gemäß  $F = -\vec{M} \cdot \vec{B}_0 + F_{shape} + F_{cub} + F_{uni}$  zusammensetzen und im Wesentlichen von Kristall-, Oberflächenanisotropie und Entmagnetisierungsfeld beeinflusst wird, wie in [66] einsetzt, erhält man:



$$0 = \begin{pmatrix} m_x \\ m_y \\ m_z \end{pmatrix} \cdot \begin{bmatrix} -i\omega + d_{11} & d_{12} - \frac{i\omega\alpha}{|\vec{M}_s|} \cdot M_{sz} & d_{13} - \frac{i\omega\alpha}{|\vec{M}_s|} \cdot M_{sy} \\ d_{21} + \frac{i\omega\alpha}{|\vec{M}_s|} \cdot M_{sz} & -i\omega + d_{22} & d_{23} - \frac{i\omega\alpha}{|\vec{M}_s|} \cdot M_{sx} \\ d_{31} - \frac{i\omega\alpha}{|\vec{M}_s|} \cdot M_{sy} & d_{32} - \frac{i\omega\alpha}{|\vec{M}_s|} \cdot M_{sx} & -i\omega + d_{33} \end{bmatrix} - \gamma \begin{pmatrix} 0 \\ b_{rf} M_{sz} \\ b_{rf} M_{sy} \end{pmatrix} \quad (6.9)$$

Je nach Anordnung der Probe in dem Resonator (in plane bzw. out of plane) werden die Matrixelemente  $d_{ij}$  bestimmt und somit erhält man unterschiedliche Ergebnisse für  $\chi''_{xx}$ .

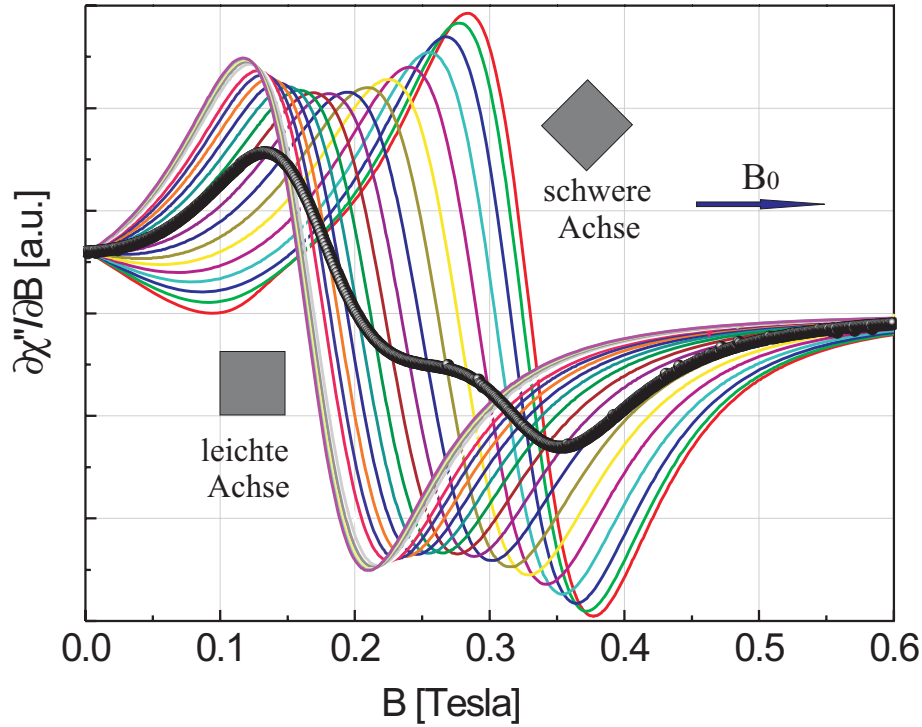
$$\chi''_{xx} = \frac{Re(X)Im(Y) - Im(X)Re(Y)}{Re(Y)^2 + Im(Y)^2} \quad (6.10)$$

hier sind  $X$  und  $Y$  die Systemdeterminanten. Für den Fall, dass das externe und das hochfrequente Magnetfeld in der Probenebene liegt, ergibt sich für die Systemdeterminanten:

$$\begin{aligned} X_{||} &= \frac{\alpha\omega^2}{|\vec{M}_s|} [(d_{13} - d_{31})M_{sy} + (d_{21} - d_{12})M_{sz}] + i [(1 + \alpha^2)\omega^3 - (d_{13}d_{31} + d_{21}d_{12}\omega)] \\ Y_{||} &= \alpha\omega^2\gamma |\vec{M}_s| + i\omega\gamma(d_{12}M_{sz} - d_{13}M_{sy}) \end{aligned} \quad (6.11)$$

Abb. 6.6 zeigt die berechneten Absorptionkurven  $\partial\chi''/\partial B$  für die unterschiedlichen Richtungen der kristallinen Anisotropie in der Probenebene in Bezug auf das äußere Magnetfeld und unter Berücksichtigung der leichten und schweren Magnetisierungsachsen der Nanopartikel. Das Spektrum bei kleinem Feld (0.18 Tesla) entspricht den Nanopartikeln deren leichte Achsen parallel zum externen Magnetfeld ( $\varphi = 0^\circ$ ) ausgerichtet sind. Das berechnete Spektrum, dessen Resonanz bei höherem Feld (0.33 Tesla) liegt stammt von den Nanopartikeln, deren schwere Achse parallel zum Magnetfeld ( $\varphi = 45^\circ$ ) ist. Bei der Simulation wurde angenommen, dass alle Nanopartikel mit [001]-Kristallrichtung senkrecht zur Substratebene liegen. Die anderen Spektren wurden im Azimutalwinkelschritt von  $\Delta\varphi = 2^\circ$  simuliert.

Bei der SEM-Analyse Abb. 5.4 wurde beobachtet, dass die Verteilung der Nanopartikel auf dem Substrat isotrop ist. Deswegen sollte das experimentell gemessene Signal die Summe aller Orientierungen darstellen. Die schwarze Linie in Abb. 6.6 ist die Summe von allen simulierten



**Abb. 6.6:** Die Berechnung von  $\chi''$  für die Verteilung der kristallinen Anisotropie in den Fe-Nanowürfeln von leichter zu schwerer Achse (siehe graue Quadrate) in der Ebene als Funktion des angelegten Magnetfeldes. Die schwarze Kurve stellt die Summe aller simulierten Resonanzlinien dar.

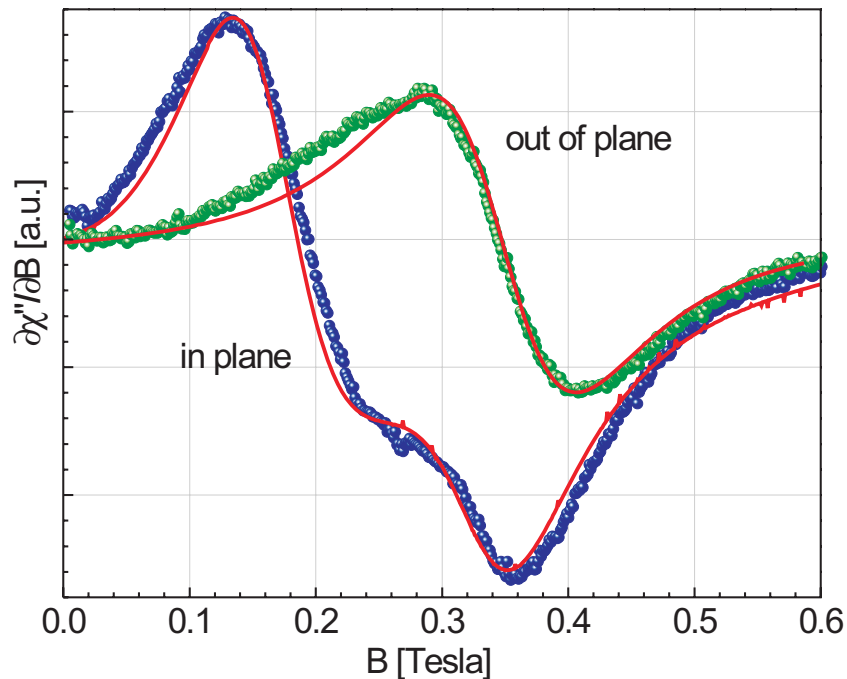
Spektren. Das summierte Spektrum wurde an die experimentellen Daten angepasst, indem die Parameter (Anisotropie, g-Faktor und Dämpfungsparameter) variiert wurden. Abb. 6.7 stellt die gemessenen (blaue) und berechneten (rot) Spektren in der Probenebene dar.

Für die Simulation wurde der Fe-bulk g-Faktor ( $g = 2.09 \pm 0.01$ ) und die Sättigungsmagnetisierung am Resonanzfeld aus der SQUID-Messung  $M(B_{Res}) = (0.67 \pm 0.12) \cdot 10^6 \text{ A/m}$  eingesetzt. Der Parameter für die Kristallanisotropie wurde als Variable eingesetzt und, ergibt den Literaturwert für Fe-bulk von  $K_4 = (4.8 \pm 0.5) \cdot 10^4 \text{ J/m}^3$  [82], [145]. Der Dämpfungsparameter wurde variiert, damit die kalkulierte Kurve zu den experimentellen Daten passt. Die beste Übereinstimmung wurde für einen Dämpfungsparameter  $\alpha = 0.03 \pm 0.005$  erzielt.

Der ermittelte  $\alpha$  ist zehnmal größer als im Volumenmaterial [146]. Bei Kötzler *et al.* [147] wurde berichtet, dass die kolloidalen FePt-Nanopartikel auch einen großen Dämpfungsparameter im Vergleich zum FePt-Schichten aufweisen. Die Dämpfung eines Magnons mit Wellenvektor  $q = 0$  ist durch Spin-Bahn-Wechselwirkung hervorgerufenen Drehmoment des Spins gegeben. Die kohärente Streuung des Magnons im Volumenmaterial ist aufgrund der kontinuierlichen Energieniveaus möglich [68]. In den Nanopartikeln sind die Energieniveaus aufgrund der endlichen Abmessungen diskret. Dies führt zur diskreten Veränderungen der Energiedichte, so genannten Streuzentren, an denen Magnons zusätzlich gestreut wird. Diese Streuung führt dazu, dass die angeregten Zustände kleinere Lebensdauer als im Volumenmaterial aufweisen und

somit die Dämpfung größer wird [147].

Die grüne Kurve (Abb. 6.7) stellt die *out of plane* Messung dar. Die Simulation für die *out of plane* Messung wurde mit dem gleichen Parameteransatz durchgeführt und es wurde eine ähnlich gute Übereinstimmung erzielt. Zusätzlich wurde angenommen, dass der maximale Verkipfungswinkel der Nanopartikel  $0.2^\circ$  zur Probennormale beträgt. Dies ist in Übereinstimmung mit den HRTEM-Analysen. Sonst könnten dort keine hochauflösenden Bilder erzeugen werden. Dies wurde auch durch Komputersimulation von O. Dmitrieva [10] bestätigt. *In plane* und *out of plane* Messungen sind also selbstkonsistent mit dem gleichen Parametersatz angepasst wurden.



**Abb. 6.7:** Experimentell gemessene Resonanzlinien (Magnetfeld in der Ebene bzw. senkrecht zur Ebene) von reduzierten Fe-Nanowürfeln (Symbole). Die roten Linien stellen die berechneten Simulationen von  $\chi''$  dar.

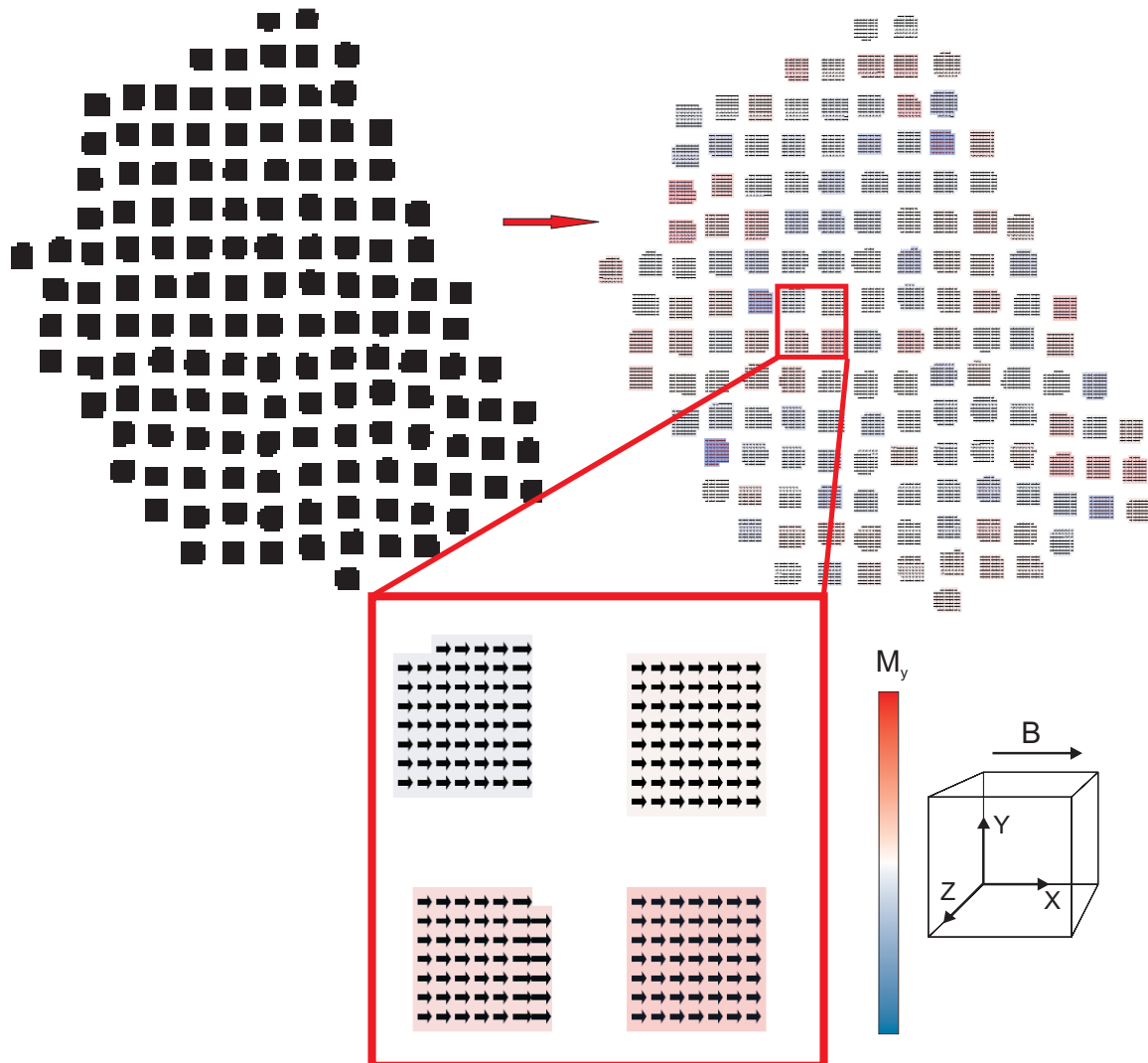
Für die Simulation wurde auch angenommen, dass es sogar nach der Plasmabehandlung noch ein Teil von Eisenoxid gibt. Die unteren Flächen der Nanowürfel<sup>1</sup> sind nicht vom Eisenoxid befreit. Der oxidierte Anteil des Eisens wurde auf 10% abgeschätzt. Dafür wurde das gesamte Partikelvolumen und das Volumen der Grenzschicht abgeschätzt und das Verhältnis von beiden gebildet. Damit wurde das Entmagnetisierungsfeld  $B_{dem} = 0.1 \mu_0 M$  abgeschätzt und in die Simulation eingesetzt. Diese Abschätzung wird nun im Folgenden durch mikromagnetische Berechnungen (OOMMF-Simulation<sup>2</sup>) an Nanopartikel Ensembles bestätigt.

<sup>1</sup>Grenzfläche: Substrat-Nanopartikel wird nicht von der Plasma angegriffen, das Eisenoxid an der Stelle bleibt erhalten.

<sup>2</sup>Object Oriented Micro Magnetic Framework [30]

### 6.2.2 OOMMF-Simulation

Es wurde schon früher (Abschnitt 5.1.2) gezeigt, dass die Nanopartikel eine Tendenz zur Selbstorganisation aufweisen. Jedoch ist es noch nicht möglich größere Flächen mit perfekter Anordnung von Nanopartikeln zu belegen.



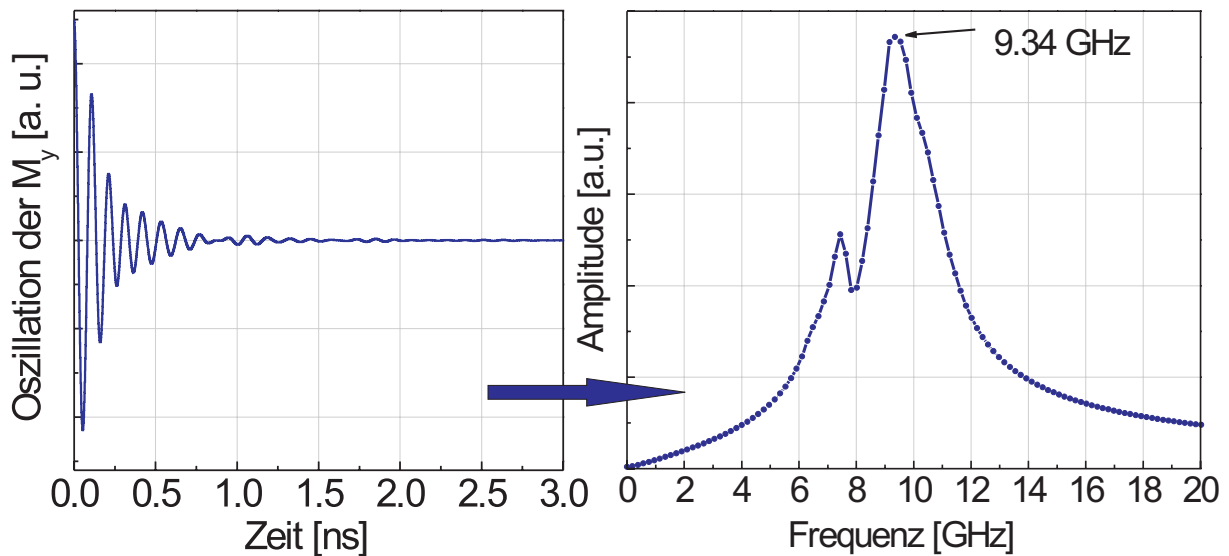
**Abb. 6.8:** links: Das schwarz-weiß-Bild stellt einen typischen Ausschnitt der Nanopartikelanordnung auf der Probe dar. rechts: Beim Anlegen des Magnetfeldes von 190 mT in x-Richtung und 0.5 mT in z-Richtung werden alle Spins nahezu vollständig in Richtung des Magnetfeldes ausgerichtet. unten: vergrößerter Ausschnitt der Probe mit ausgerichteten Spins entlang des Magnetfeldes. Die Farbskala stellt die Auslenkung der Magnetisierung in y-Richtung dar. Die Farbwerte für rot und blau entsprechen etwa 1% des Magnetisierungswertes.

Abb. 6.8 (oben, links) zeigt einen Ausschnitt aus einem SEM-Bild bei dem die Fe-Nanowürfel parallel zu einander orientiert sind. Dieser Ausschnitt wurde kontrastreduziert und als schwarz-weiß Bild der OOMMF-Simulation zu Grunde gelegt. Ein solcher Probenausschnitt

mit ca. 140-150 Nanopartikeln stellt einen typischen Bereich für Selbstorganisation auf der Probe dar.

Für die Simulation wurde die aus der SQUID bestimmte Magnetisierung sowie die Kristallanisotropie und Lage des Resonanzfeldes eingesetzt. Die Resonanzfrequenz eines Ensembles von Nanowürfeln wurde dabei wie folgt berechnet.

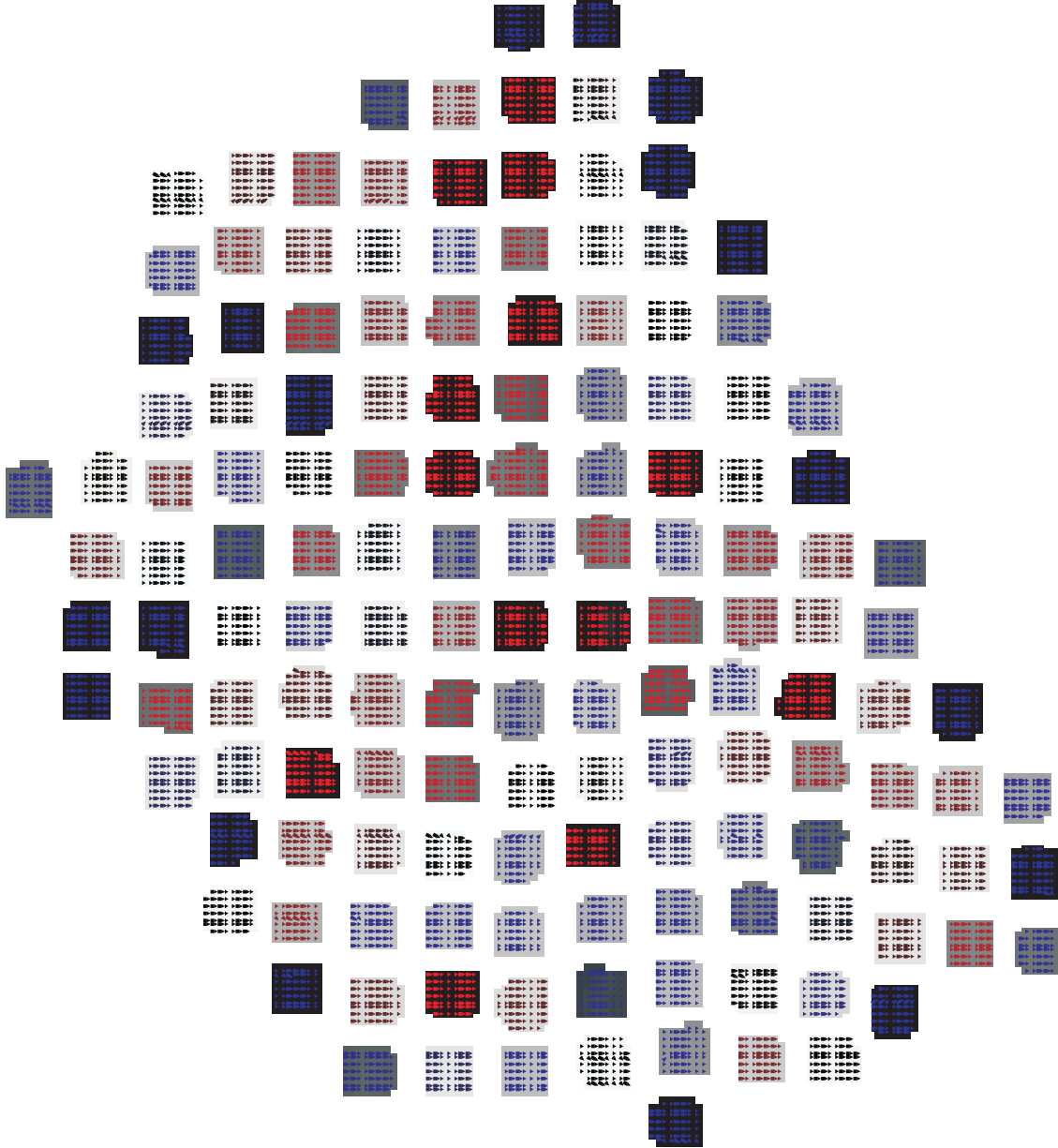
Zunächst wurde ein magnetischer Zustand erzeugt, indem ein Magnetfeld von 190 mT in x-Richtung mit einer kleinen Auslenkung in z-Richtung (0.5 mT) angelegt wurde, bis sich alle Spins in der x-Richtung mit einer kleiner Auslenkung in z-Richtung ausgerichtet haben (Abb. 6.8 (oben, rechts)). Im unteren Teil des Bildes ist ein vergrößerter Ausschnitt der Nanopartikel mit angezeigten Spins im Magnetfeld gezeigt. Anhand der Farbkodierung erkennt man, dass noch eine gewisse Auslenkung der Magnetisierung in y-Richtung vorhanden ist (Abb. 6.8 (unten)). Rot ist die positive y-Richtung und blau die negative y-Richtung. D.h., die magnetischen Randbedingungen führen dazu, dass die Ausrichtung der Magnetisierung in x-Richtung durch das angelegte Feld nicht vollständig erfolgt. Diese Abweichung beträgt aber nur unter 1 % der Magnetisierung.



**Abb. 6.9:** OOMMF-Simulation eines Ensembles der Nanopartikel zur Bestimmung der Resonanzfrequenz und Überprüfung des Entmagnetisierungsfeld. links: Die Oszillation der Magnetisierung um die x-Achse. links: Aus der Fast Fourier Transformation der Oszillation der Magnetisierung ermittelte Resonanzfrequenz  $\nu = 9.34 \text{ GHz}$ .

Nachdem der magnetischen Zustand eingestellt wurde, wurde das Magnetfeld in z-Richtung ausgeschaltet, das Magnetfeld von 190 mT in x-Richtung blieb erhalten. Dies führt dazu, dass die Magnetisierung um die x-Achse präzediert. In Abb. 6.9 (links) sind die Oszillationen der z-Komponente der Magnetisierung um die x-Achse als Diagramm dargestellt. Aus der Fast-Fourier-Transformation der Oszillation der Magnetisierung wurde eine Resonanzfrequenz von  $\nu = 9.34 \text{ GHz}$  ermittelt, was eine recht gute Übereinstimmung mit der Experiment-Frequenz

von  $\nu_{exp} = 9.7 \text{ GHz}$  darstellt. Die Abweichung von etwa 0.3 GHz ist als gering anzusehen, da die Simulation nur für einen typischen Bereich der Probe durchgeführt wurde und nur für die leichte Richtung der Magnetisierung ( $B \parallel [100]$ ) gilt. Der für die Simulation angenommene Feldwert stammt aus der experimentellen Meßkurve und ist daher etwas größer als der für die leichte Richtung in der Simulation.



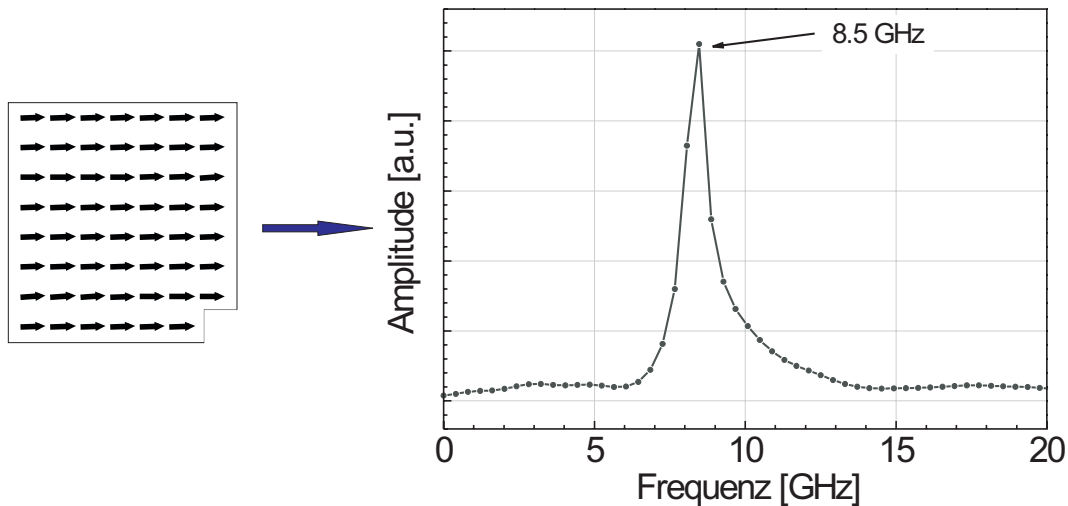
**Abb. 6.10:** Eine Momentaufnahme während der Oszillation bei ca. 0.75 ns. Die äußeren Nanopartikel weisen eine andere Farbe (blau) als die inneren Nanopartikel (rot) auf. Dies deutet darauf hin, dass die äußeren Nanopartikel mit einer anderen Frequenz präzedieren.

Die gleiche OOMMF-Simulation wurde auch für die schwere Richtung (Magnetfeld entlang der schweren Magnetisierungsachse angelegt) berechnet. Dabei wurde eine Resonanzfre-

quenz von 9.0 GHz ermittelt. Beide Simulationen zeigen also, dass die Abschätzung von 10%-Entmagnetisierungsfeld für die Bestimmung der magnetischen Parameter im vorigen Abschnitt richtig ist.

In Abb. 6.10 ist sowohl durch die Schwebung (links) als auch durch den zweiten Peak in der Fourier-Analyse (rechts) noch eine zweite Resonanzfrequenz zu erkennen. Diese Resonanz wird durch die Randpartikel hervorgerufen, die mit dieser Frequenz oszillieren. Dies wird in Abb. 6.10 verdeutlicht. Die Abbildung stellt eine Momentaufnahme während der Oszillation bei ca. 0.75 ns (Abb. 6.9 (links)) dar. Man erkennt deutlich, dass die äußeren Nanopartikel einer andere Farbe aufweisen als die inneren und damit mit einer anderen Frequenz präzedieren. Da die äußeren Partikel zahlenmäßig weniger sind, ist diese Resonanz im Fourier-Spektrum weniger stark ausgeprägt (Abb. 6.9 (rechts)). Diese Frequenz ist aber stark von der Form und Größe des simulierten Ensembles abhängig und kann daher für den Vergleich mit den konventionellen Messungen vernachlässigt werden.

In Abb. 6.11 ist die Simulation zur Berechnung der Resonanzfrequenz eines einzelnen Nanowürfels dargestellt. Die berechnete Resonanzfrequenz für ein einzelnes Nanopartikel, das keine Wechselwirkung mit anderen Nanopartikeln hat, liegt für die gleichen Parameter bei 8.5 GHz. Es ist deutlich zu erkennen, dass diese Resonanz erheblich schmäler ist als die in Abb. 6.9. Dies kommt sowohl durch die Wechselwirkung der Nanopartikel untereinander als auch durch deren leicht unterschiedliche Form zustande.



**Abb. 6.11:** OOMMF-Simulation zur Bestimmung der Resonanzfrequenz eines einzelnen Nanowürfels. links: Alle Spins sind in Richtung des Magnetfeldes mit kleiner Auslenkung in z-Richtung ausgerichtet. rechts: Die durch Fast Fourier Transformation ermittelte Resonanzfrequenz von  $\nu = 8.5$  GHz.



## 6.3 Zusammenfassung der Ergebnisse an Fe-Nanowürfeln

### Fe/Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-Kern/Hülle-Nanowürfel

Die Fe/Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-Kern/Hülle-Nanowürfel mit der Kantenlänge von ca. 13.6 nm und einer Dicke des Eisenoxides von ca. 3 nm wurden strukturell charakterisiert. Der bestimmte Gitterparameter  $a = 0.302 \pm 0.004$  nm ist um 5.6% größer gegenüber dem des Volumenmaterials. Aus der HRTEM-Analyse war es nicht möglich die Art des Eisenoxides zu ermitteln. Die entsprechenden Reflexe, die im HRTEM beobachtet wurden können sowohl von der Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Phase als auch von der  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Phase stammen.

Aus den frequenzabhängigen Messungen wurde der  $g$ -Faktor zu  $g = 2.07 \pm 0.03$  ermittelt, der damit etwas kleiner als im Fe-Volumenmaterial ist. Dies kann auf den Einfluss der Eisenoxidschicht zurückgeführt werden. Bei der Analyse dieser Proben wurde auch festgestellt, dass die Nanopartikel ein kleines Entmagnetisierungsfeld besitzen. Dies wurde im Weiteren bei der Simulationen der nicht oxidierten Nanowürfel auf  $0.1\mu_0 M$  abgeschätzt. Der Dämpfungsparameter  $\alpha = 0.032 \pm 0.008$  ist um das 10-fache größer als erwartet.

### Nicht oxidierte Fe-Nanowürfel

Sauerstoff- bzw. Wasserstoffplasma wurde schrittweise verwendet, um die organischen Liganden zu entfernen und die Eisenoxidhülle zu reduzieren. Die Oxidreduktion wurde mittels Auger-Spektroskopie nachgewiesen. Die Auger-Spektren bei kleineren Energien zeigen, dass an der Oberfläche nur reines Eisen vorhanden ist. Die reduzierten Fe-Nanowürfel wurden mit einer Ag/Pt-Schutzschicht abgedeckt, um eine weitere Analyse der magnetischen Eigenschaften zu ermöglichen.

Es wurde der Unterschied in den magnetischen Eigenschaften der Nanowürfel vor und nach der Plasmabehandlung gezeigt. Aus den magnetischen Messungen wurden die Parameter: Magnetisierung  $M$ , Anisotropiekonstante  $K_4$ , Dämpfungsparameter  $\alpha$  sowie der  $g$ -Faktor für nicht oxidierte Fe-Nanopartikel ermittelt [148], [149]. Während die Anisotropiekonstante  $K_4 = (4.8 \pm 0.5) \cdot 10^4$  J/m<sup>3</sup> und der  $g$ -Faktor  $g = 2.09 \pm 0.01$  mit den Werten für Fe-bulk übereinstimmen, weicht die Sättigungsmagnetisierung  $M_S(5\text{ k}) = (1.2 \pm 0.12) \cdot 10^6$  A/m um 30% von der Fe-bulk-Magnetisierung ab. Die Verminderung der Magnetisierung kann nicht nur durch mögliche Anwesenheit der untersten Oxidschicht (ca. 10%-FeO) erklärt werden. Es ist auch nicht bekannt, wie sich die Oberfläche des Nanowürfels durch die Plasmabehandlung ändert. D.h., man muss die Struktur der gleichen Nanowürfel vor und nach der Plasmabehandlung mittels Durchstrahlungselektronmikroskopie analysieren (eine kurze Beschreibung zu diesem Experiment ist im Kapitel 9 zu finden).



Die Mikromagnetischen Simulationen haben gezeigt, dass die Annahme eines Entmagnetisierungsfaktors von 10% eines kontinuierlichen Fe-Filmes zu einer korrekten Anpassung an das Experiment führt.

Der ermittelte Dämpfungsparameter  $\alpha = 0.03 \pm 0.005$  der reduzierten Fe-Nanowürfeln ist, wie auch im Falle für oxidierte Nanowürfel, zehn mal größer als für Fe-Filme [146]. Eine endgültige Bestimmung des Dämpfungsparameters wäre nur durch frequenzabhängige FMR-Messungen möglich. Ein ähnliches Verhalten wurde auch an  $\text{Fe}_x\text{Pt}_{100-x}$ -Nanopartikeln von Antoniak [25] und Kötzler *et al.* [147] beobachtet.



## 7 Magnetische Eigenschaften von $\text{Fe}_x\text{Rh}_{100-x}$ -Kern/Hülle-Nanopartikeln

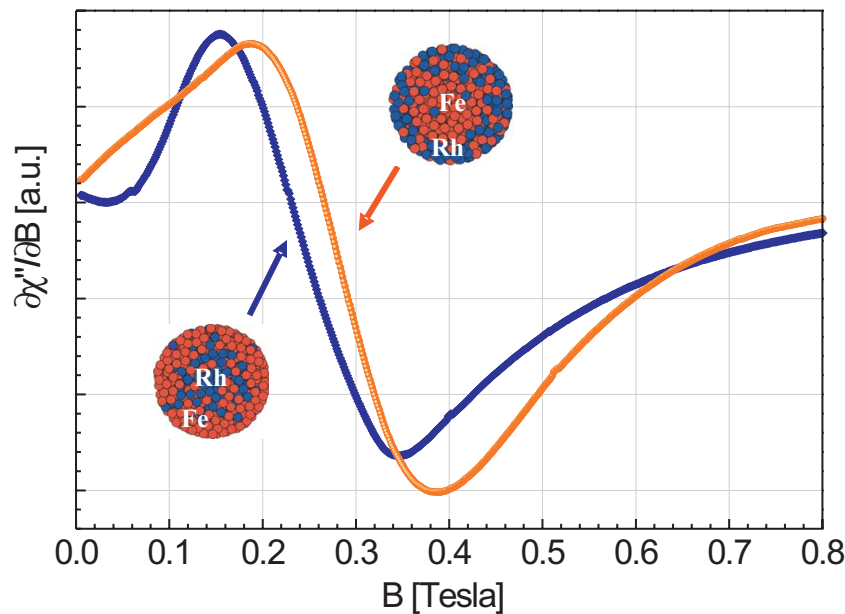
Die  $\text{Fe}_x\text{Rh}_{100-x}$ -Kern-Hülle-Nanopartikel liegen je nach Synthesemethode (Abschnitt 5.2.1) als Partikel mit Fe-reichem bzw. Rh-reichem Kern vor. Die Strukturuntersuchungen mittels TEM und EXAFS [54], [55] geben nur einen indirekten Nachweis, dass die Nanopartikel eine Kern/Hülle-Struktur besitzen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden magnetische Eigenschaften von nicht oxidierten  $\text{Fe}_x\text{Rh}_{100-x}$ -Kern/Hülle-Nanopartikel mit unterschiedlichem Kernmaterial mittels ferromagnetischer Resonanz und SQUID-Magnetometrie untersucht und miteinander verglichen.

Bei der Probenpräparation wurde darauf geachtet, dass die Nanopartikel nicht oxidieren. Im Abschnitt 5.2.2 wurde gezeigt, dass die FMR-Spektren von der *as prepared* und der speziell für die FMR-Messung vorbereiteten Proben keinen Unterschied aufweisen (siehe Abb. 5.10 (links)). Es wurde auch gezeigt, wie sich die Resonanzlinie ändert, wenn die Nanopartikel im Kontakt mit Luft kommen (Abb. 5.10 (rechts)). Bei der NEXAFS-Messungen von Smekhova *et al.* [137] wurde auch nachgewiesen, dass die *as prepared* Nanopartikel nicht oxidiert sind. Dort wurden die Absorptionsspektren sowohl von reinem Fe und Rh als auch von *as prepared* Kern/Hülle-Nanopartikeln gemessen. Die Nanopartikel zeigen rein metallisches Verhalten.

Im folgenden werden die Nanopartikel mit 80 at.% und 50 at.% (letzte nur mit Rh-reichem Kern) separat betrachtet. Die Diskussion wird in die temperaturabhängigen FMR-Messungen zur Bestimmung der Anisotropiefelder (Abschnitte 7.1.2 bzw. 7.2.2), der Magnetisierung und der Blocking-Temperatur (Abschnitt 7.1.3 bzw. 7.2.3) mittels SQUID und die FMR-Multifrequenzmessungen zur Bestimmung des  $g$ -Faktors (Abschnitt 7.1.1 bzw. 7.2.1) getrennt. Die Ergebnisse sowohl für die  $\text{Rh}_{20}\text{Fe}_{80}$  als auch für die  $\text{Fe}_{50}\text{Rh}_{50}$  Kern/Hülle-Nanopartikel sind in Tabellen 7.1- 7.4 und 7.5 zusammengefasst.

## 7.1 $\text{Fe}_{80}\text{Rh}_{20}$ -Kern/Hülle-Nanopartikel

Als erstes wurden die beiden Arten von  $\text{Fe}_{80}\text{Rh}_{20}$ -Kern/Hülle-Nanopartikeln mittels ferromagnetischer Resonanz bei einer Frequenz  $\nu = 9.408$  GHz und 15 K gemessen, um zu überprüfen, dass die Nanopartikel je nach Kernmaterial unterschiedliche magnetische Eigenschaften aufweisen. In Abb. 7.1 sind die gemessenen Absorptionsspektren für beide Nanopartikelsorten dargestellt. Dort erkennt man, dass die Resonanzspektren von Nanopartikeln mit unterschiedlichem Kernmaterial unterschiedliche Form aufweisen, insbesondere ist die Position des Resonanzfeldes unterschiedlich. Die blaue Linie stellt die Messung von Nanopartikeln mit Rh-reichem Kern dar und die orangene Linie die Nanopartikel mit Fe-reichem Kern<sup>1</sup>. Das Resonanzfeld von  $\text{Rh}_{20}@\text{Fe}_{80}$ -Nanopartikeln liegt bei 0.239 Tesla, das von der  $\text{Fe}_{80}@\text{Rh}_{20}$ -Nanopartikel bei 0.283 Tesla. Die Linienbreite zeigt auch deutliche Unterschiede. Dies alles deutet bereits auf unterschiedliche magnetische Eigenschaften aufgrund der Kern/Hülle-Struktur hin.



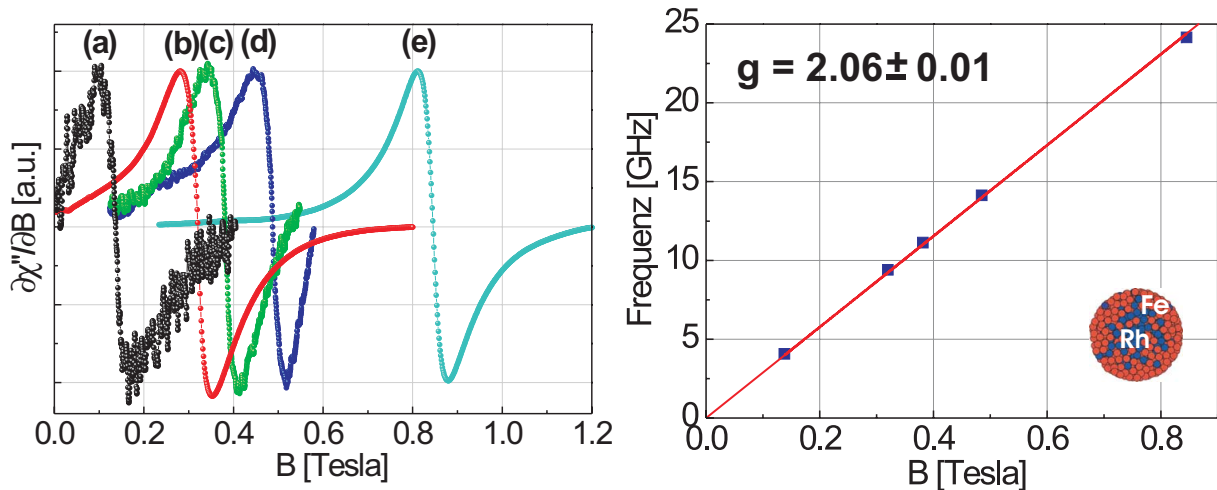
**Abb. 7.1:** FMR-Spektren für die  $\text{Rh}_{20}@\text{Fe}_{80}$ -Nanopartikel mit Rh-reichem Kern (blau) und die  $\text{Fe}_{80}@\text{Rh}_{20}$ -Nanopartikel mit Fe-reichem Kern (orange), aufgenommen bei 15 K und  $\nu=9.408$  GHz. Die Spektren sind auf ungefähr gleiche Amplituden reskaliert. Die Nanopartikel mit unterschiedlichem Kernmaterial weisen auf unterschiedliche magnetische Eigenschaften hin.

<sup>1</sup>In allen Diagrammen, wo diese zwei Arten von Nanopartikeln vorkommen wird dieses Farbschema eingehalten.

### 7.1.1 Bestimmung des $g$ -Faktors und des Gilbert-Dampfungparameters

Die Bestimmung des  $g$ -Faktors, der mit dem Spin- und Bahnmoment gemäß Gl. 2.30 [62], [88], [89] verknüpft ist, kann nur durch eine Multifrequenzmessung erfolgen. Aus solchen Messungen kann sowohl der  $g$ -Faktor als auch das Dämpfungsverhalten extrahiert werden. Aus diesem Grund wurden die  $\text{FeRh}$ -Nanopartikel im Frequenzbereich von 4 GHz bis 24 GHz untersucht. Dafür wurden die Proben speziell hergestellt (Abschnitt 5.2.2). Für die Messungen bei höheren Frequenzen (AG Frait, Akademie der Wissenschaften, Prag/Tschechien) standen keine nicht oxidierten Proben zur Verfügung. Die Proben, die bei 4-24 GHz gemessen wurden, konnten aufgrund der Meapparatspezifikation in Prag nicht untersucht werden.

In Abb. 7.2 (links) sind die bei Zimmertemperatur ( $T = 295$  K) aufgenommenen Absorptionsspektren für  $\text{Rh}_{20}@Fe_{80}$ -Nanopartikel (Rh-reicher Kern) dargestellt.



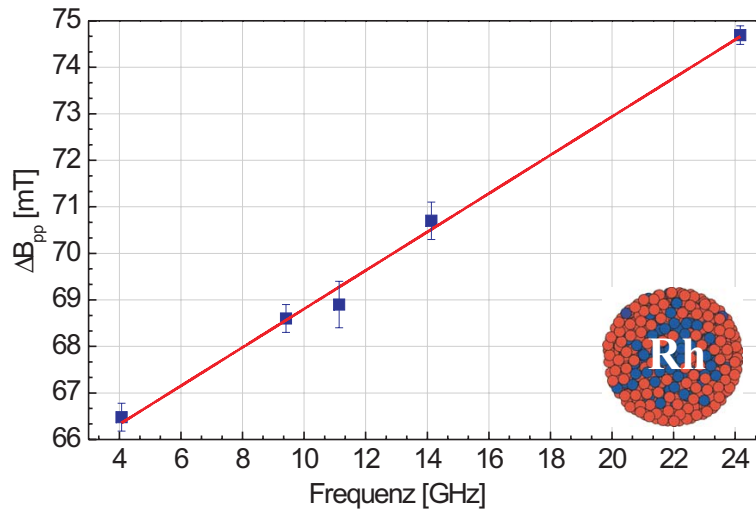
**Abb. 7.2:** links: Multifrequenzmessungen (4-24 GHz) eines Ensembles von  $\text{Rh}_{20}@Fe_{80}$ -Nanopartikeln (Rh-reicher Kern) bei Zimmertemperatur ( $T = 295$  K). rechts: Die Frequenzabhängigkeit des Resonanzfeldes (Symbole, Fehlerbalken sind kleiner als die Symbole) und die lineare Anpassungsfunktion (durchgezogene Linie). Aus der Steigung wurde der  $g$ -Faktor von  $g = 2.06 \pm 0.01$  berechnet.

Die aus den Multifrequenzresonanzmessungen durch Anpassung eines Lorentz-Profiles gemäß Gl. 3.9 ermittelte Position des Resonanzfeldes wurde über die Frequenz aufgetragen (Abb. 7.2 (rechts)). Aufgrund der bei Zimmertemperatur vernachlässigbaren Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen den Nanopartikeln und der Tatsache, dass die Nanopartikel als Pulver vorliegen und somit keine Winkelabhängigkeit aufweisen, erfüllen sie die Resonanzbedingung gemäß Gl. 2.3. Somit hängt das Resonanzfeld linear von der Mikrowellenfrequenz  $\nu$  ab. Die experimentell gemessenen Punkte wurden mit einer linearen Funktion gemäß Gl. 2.3 angepasst (die durchgezogene Linie in (Abb. 7.2 (rechts))). Aus der Steigung der linearen Anpassungsfunktion wurde der  $g$ -Faktor für die  $\text{Rh}_{20}@Fe_{80}$ -Nanopartikel zu  $g = 2.06 \pm 0.01$

berechnet. Für die  $\text{Fe}_{80}\text{@Rh}_{20}$ -Nanopartikel (Fe-reicher Kern) ergab sich  $g = 2.08 \pm 0.01$ . Der g-Faktor für  $\text{Fe}_{80}\text{@Rh}_{20}$ -Nanopartikel ist somit leicht größer im Vergleich zu  $\text{Rh}_{20}\text{@Fe}_{80}$ -Nanopartikeln, was aufgrund des Fe-reichen Kerns plausibel erscheint (g-Faktor für bcc-Fe,  $g = 2.09$  [36]). Die Nanopartikel besitzen eine Polyhedra-Struktur [55] (ungeordnete bcc-Struktur) und zeigen somit ähnliche magnetische Eigenschaften wie Eisen.

Aus der Linienbreite der Resonanzabsorptionslinien in Abhängigkeit von der Frequenz (Abb. 7.3), welche ebenfalls eine lineare Funktion ist (siehe Gl. 6.2 [66], [139], Abschnitt 6), ermittelt man aus der Steigung die Dämpfungskonstante  $\alpha = 0.01 \pm 0.005$  für  $\text{Rh}_{20}\text{@Fe}_{80}$ -Nanopartikel und  $\alpha = 0.03 \pm 0.005$  für  $\text{Fe}_{80}\text{@Rh}_{20}$ -Nanopartikel. Der Dämpfungsparameter für die Nanopartikel mit Fe-reichem Kern stimmt mit demjenigen für die Fe-Nanowürfel (Abschnitt 6.2.1) überein.

Der Achsenabschnitt  $B_{inhom}$  deutet darauf hin, dass das System eine große Inhomogenität aufweist. Die Nanopartikel bilden keine Legierung, eine richtige Kern/Hülle-Struktur ist es auch nicht. D.h. es gibt sowohl Fe-reiche (stark magnetisch) und Rh-reiche (schwach magnetisch) als auch Fe-Rh gemischte Bereiche, die zum gesamten Magnetismus beitragen.



**Abb. 7.3:** Multifrequenzmessungen (4-24 GHz) eines Ensembles von  $\text{Rh}_{20}\text{@Fe}_{80}$ -Nanopartikeln (Rh-reicher Kern) bei Zimmertemperatur zur Bestimmung des Dämpfungsparameters  $\alpha$ . Die Frequenzabhängigkeit der Linienbreite (Symbole) und die lineare Anpassungsfunktion (durchgezogene Linie). Aus der Steigung wurde der Dämpfungsparameter  $\alpha = 0.01 \pm 0.005$  berechnet.

Die aus den frequenzabhängigen FMR-Messungen berechneten g-Faktoren und Dämpfungsparameter für die  $\text{Fe}_{80}\text{Rh}_{20}$ -Kern/Hülle-Nanopartikel mit dem Rh-reichen bzw. Fe-reichen sind auch in Tabelle 7.1 zusammengefasst.

	<b>Rh<sub>20</sub>@Fe<sub>80</sub></b> (Rh-reicher Kern)	<b>Fe<sub>80</sub>@Rh<sub>20</sub></b> (Fe-reicher Kern)
<b>g-Faktor</b>	2.06 ± 0.01	2.08 ± 0.01
$\alpha$	0.01 ± 0.005	0.03 ± 0.005

**Tabelle 7.1:** Die aus den frequenzabhängigen Messungen berechneten g-Faktoren und Dämpfungsparameter für Fe<sub>80</sub>Rh<sub>20</sub>-Kern/Hülle-Nanopartikel mit dem Rh-reichen bzw. Fe-reichen Kern.

### 7.1.2 Analyse des magnetischen Anisotropiefeldes

Zunächst wird ein einzelnes kugelförmiges Nanopartikel mit uniaxialer Anisotropie betrachtet. Für dieses gilt die folgende Beziehung zwischen Mikrowellenfrequenz  $\nu$  und Resonanzfeld  $B_{res}$ , die durch die Gleichung von Kittel [75], [150] gegeben wird:

$$\omega^2 = \frac{(g\mu_B)^2}{\hbar^2} (B_{res} \cos[\theta - \varphi] + B_A \cos^2 \theta) (B_{res} \cos[\theta - \varphi] + B_A \cos 2\theta) \quad (7.1)$$

mit dem Bohrsches Magneton  $\mu_B$ , der Planck Konstante  $h$ , dem g-Faktor und dem Anisotropiefeld  $B_A = \frac{2K_{eff}}{M}$ . Die Winkel  $\theta$  bzw.  $\varphi$  sind die Winkel zwischen der leichten Achse und dem magnetischen Moment des Nanopartikels bzw. der Winkel zwischen angelegtem Magnetfeld und der leichten Achse der Magnetisierung.

Das mittlere Resonanzfeld des Systems erhält man durch die Mittelung der Gl. 7.1 über alle Winkel  $\varphi$ . Hat das System keine Anisotropie, verschwindet der Term mit  $B_A$  in der Gl. 7.1. Die Resonanz des Systems liegt dann bei einem Isotropen Wert  $B_0 = \frac{\omega}{\gamma}$ .

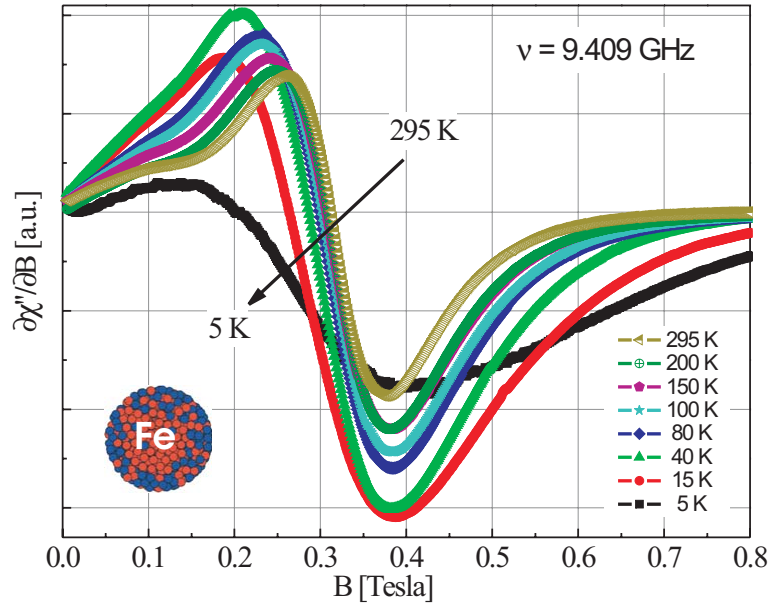
Bei Wiekhorst *et al.* [83], [151] und Antoniak *et al.* [152] wurden die für unterschiedliche Anisotropiekonstanten berechneten Resonanzfelder numerisch genähert:

$$B_{res} = B_0 \left( 1 - \left( \frac{B_A}{B_0} \right)^{1.25} \right)^{0.44} \quad (7.2)$$

Mit Hilfe dieser Näherung kann aus der Position der Resonanzfelder das Anisotropiefeld für unterschiedliche Temperaturen berechnet und somit die Temperaturabhängigkeit der Anisotropiekonstante bestimmt werden. In diesem Modell wurden keine thermischen Fluktuationen der Spins berücksichtigt [153], die das Resonanzfeld zum isotropen Feld verschieben. Deswegen wurden die Anisotropiefelder nur bei tiefen Temperaturen (in der Nähe der Blocking-Temperatur) berücksichtigt.

Die temperaturabhängigen Messungen an Fe<sub>80</sub>Rh<sub>20</sub>-Kern/Hülle-Nanopartikeln wurde bei einer konstanten Frequenz von  $\nu = 9.409$  GHz durchgeführt. Die Proben wurden mit Hilfe eines Helium-Fluss-Kryostaten von Zimmertemperatur ( $T = 295$  K) bis auf 5 K schrittweise her-

unter gekühlt. Während des Abkühlens wurden die Absorptionsspektren bei unterschiedlichen Temperaturen aufgenommen. Abb. 7.4 stellt diese Messung für die  $\text{Fe}_{80}\text{@Rh}_{20}$ -Nanopartikel (Fe-reicher Kern) dar. Die Resonanzspektren werden mit der abnehmenden Temperatur asymmetrischer und breiter. Das 5 K-Spektrum im Vergleich zum 290 K-Spektrum sieht verrauscht aus, d.h. das Signal/Rausch-Verhältnis wird kleiner. Die Position des Resonanzfeldes verschiebt sich mit sinkender Temperatur zu kleineren Feldern.



**Abb. 7.4:** Gemessene Absorptionsspektren bei unterschiedlichen Temperaturen für  $\text{Fe}_{80}\text{@Rh}_{20}$ -Nanopartikel (Fe-reicher Kern) bei einer konstanten Frequenz  $\nu=9.409$  GHz. Die Probe wurde von Zimmertemperatur  $T = 295$  K auf 5 K schrittweise gekühlt.

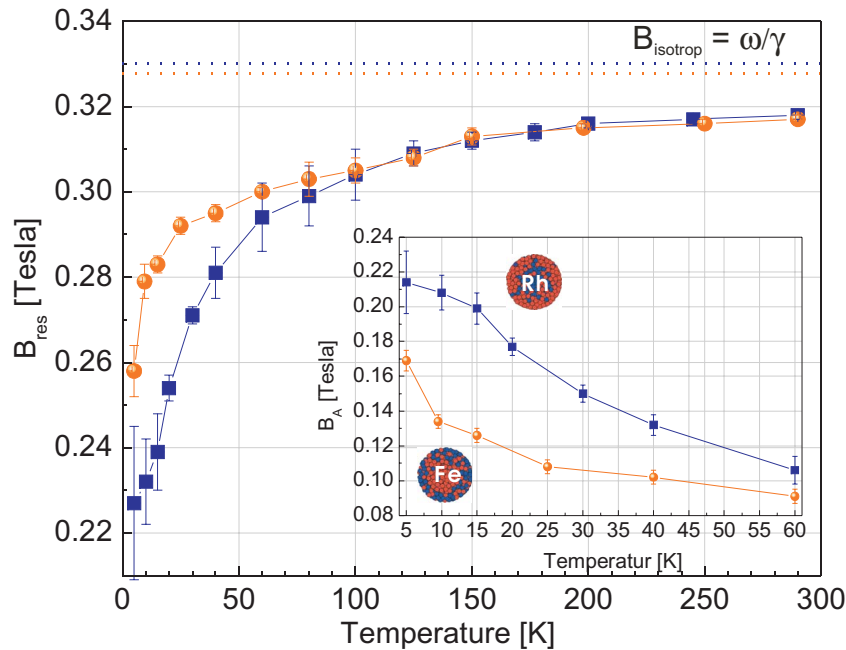
Aus diesen Spektren wurde die Position des Resonanzfeldes bei unterschiedlichen Temperaturen ermittelt und gegenüber dem externen Magnetfeld aufgetragen. Abb. 7.5 stellt diese Abhängigkeit dar. Die blauen bzw. orangenen Linien zeigen den isotropen Wert  $B_0 = 0.33$  Tesla für die Nanopartikel mit Rh-reichem Kern beziehungsweise 0.327 Tesla für die Nanopartikel mit Fe-reichem Kern. Das isotrope Feld wurde anhand des aus frequenzabhängigen Messungen bestimmten  $g$ -Faktors berechnet. Das Resonanzfeld der Nanopartikel liegt bei Zimmertemperatur unter dem isotropen Wert, dies deutet darauf hin, dass die Nanopartikel schon bei Zimmertemperatur ferromagnetisch sind.

Gemäß Gl. 7.2 wurden die bei tiefen Temperaturen (bis 60 K) bestimmten Resonanzfelder in Anisotropiefelder umgerechnet. Der Inset in Abb. 7.5 stellt die berechneten Werte für die Anisotropiefelder als Funktion der Temperatur für die jeweiligen Kern/Hülle-Nanopartikel mit Rh-reichem (blau) bzw. Fe-reichem Kern (orange) dar.

Das Anisotropiefeld nimmt offensichtlich mit abnehmender Temperatur für beide Partikelsysteme zu und erreicht den höchsten Wert bei  $T = 5$  K von 0.214 Tesla für die Nanopartikel mit



Rh-reichem Kern, während für Nanopartikel mit Fe-reichem Kern ein Wert von 0.169 Tesla berechnet wurde. Die Ergebnisse der isotropen Felder bzw. Anisotropiefelder bei der Temperatur von 5 K für beide Sorten der Kern/Hülle-Nanopartikel sind in der Tabelle 7.2 zusammengefasst.



**Abb. 7.5:** Temperaturabhängigkeit des Resonanzfeldes der  $\text{Fe}_{80}\text{Rh}_{20}$ -Kern/Hülle-Nanopartikel mit dem Fe-reichen (orange) und Rh-reichen (blau) Kern. Die gestrichelte Linie zeigt das aus frequenzabhängigen Messungen bestimmte isotrope Feld  $B_0$ . Inset: Anisotropiefeld als Funktion der Temperatur für beiden Nanopartikelsysteme.

Im Vergleich zum Fe-Volumenmaterial ( $B_{A,\text{Fe-bulk}} = 2K_4/M = 0.056$  Tesla mit  $M = 1.7 \cdot 10^6$  A/m und  $K_4 = 4.8 \cdot 10^4$  J/m [82], [145]) ist das Anisotropiefeld der  $\text{Fe}_{80}\text{Rh}_{20}$ -Nanopartikel um das Zehnfache größer. Die Bestimmung der Anisotropiekonstante ist aufgrund der unbekannten Magnetisierung nicht möglich, deswegen kann man nicht genau sagen, ob die Nanopartikel über eine hohe kristalline Anisotropie verfügen oder die Magnetisierung wie auch im Falle der Fe-Nanowürfel [38], [148] kleiner als im Volumenmaterial ist. Die ca. 10-fache Verkleinerung der Magnetisierung ist aber nicht zu erwarten, im Falle der Fe-Nanowürfel wurde nur 30% Abweichung der Magnetisierung festgestellt. D.h., die Nanopartikel sollen über eine größere Anisotropie, als im Volumeneisen, verfügen. Das Anisotropiefeld für die Nanopartikel mit Rh-reichem Kern ist größer als für die mit Fe-reichem Kern. Dies bedeutet aber nicht, dass die Nanopartikel mit Rh-reichem Kern eine höhere Anisotropiekonstante aufweisen. Es kann durchaus sein, dass die Magnetisierung dieser Nanopartikel kleiner als die Magnetisierung der Nanopartikel mit Fe-reichem Kern ist, was auch zu erwarten ist.

Bei Antoniak *et al.* [25], [152] wurde berichtet, dass FePt-Nanopartikel ebenfalls ein hö-

heres Anisotropiefeld bzw. Anisotropiekonstante im Vergleich zur FePt-Legierung aufweisen. Die dort bestimmten Werte für das Anisotropiefeld liegen in der gleichen Größenordnung wie diejenigen für  $Fe_{80}Rh_{20}$ -Kern/Hülle-Nanopartikel.

	<b>Rh<sub>20</sub>@Fe<sub>80</sub></b> (Rh-reicher Kern)	<b>Fe<sub>80</sub>@Rh<sub>20</sub></b> (Fe-reicher Kern)
<b>B<sub>0</sub> [Tesla]</b>	0.33 ± 0.01	0.327 ± 0.009
<b>B<sub>A</sub> (5 K) [Tesla]</b>	0.214 ± 0.009	0.169 ± 0.006

**Tabelle 7.2:** Die aus der Multifrequenzmessung bestimmten isotropen Felder  $B_0$  und die berechneten Anisotropiefeld  $B_A$  bei 5 K für  $Fe_{80}Rh_{20}$ -Kern/Hülle-Nanopartikel mit Rh-reichem bzw. Fe-reichem Kern.

### 7.1.3 Bestimmung der Blockingtemperatur und der Anisotropiekonstante

Zur Bestimmung der Blocking-Temperatur der  $Fe_{80}Rh_{20}$ -Kern/Hülle-Nanopartikel wurden die Proben mittels SQUID-Magnetometrie (zero field cooled Messung) untersucht. In Abb. 7.6 ist die Temperaturabhängigkeit des magnetischen Momentes für die  $Fe_{80}Rh_{20}$ -Nanopartikel mit Rh-reichem bzw. Fe-reichem Kern dargestellt. Die Nanopartikel wurden ohne Magnetfeld auf 2 K gekühlt, dann wurde ein Feld von 100 Oe angelegt und schrittweise bis Zimmertemperatur erwärmt.

Der Suszeptibilität eines Ensembles von Nanopartikeln kann als die Summe der superparamagnetischen und der geblockten Anteile geschrieben werden:

$$\chi_{ZFC}(T) = \chi_{ZFC}^{n.bl.} + \chi_{ZFC}^{bl.} \quad (7.3)$$

Für die Magnetisierung bei angelegtem externen Magnetfeld  $B_{ext}$  ergibt sich gemäß  $M_{ZFC} = \chi_{ZFC} \frac{B_{ext}}{\mu_0}$ :

$$M_{ZFC}(T) = \frac{V_{mean}\mu_0 M_s^2(T)}{3k_B T} \int_0^{T/T_B} v P(v) dv + \frac{\mu_0 M_s^2(T)}{3K_{eff}} \int_{T/T_B}^{\infty} P(v) dv \quad (7.4)$$

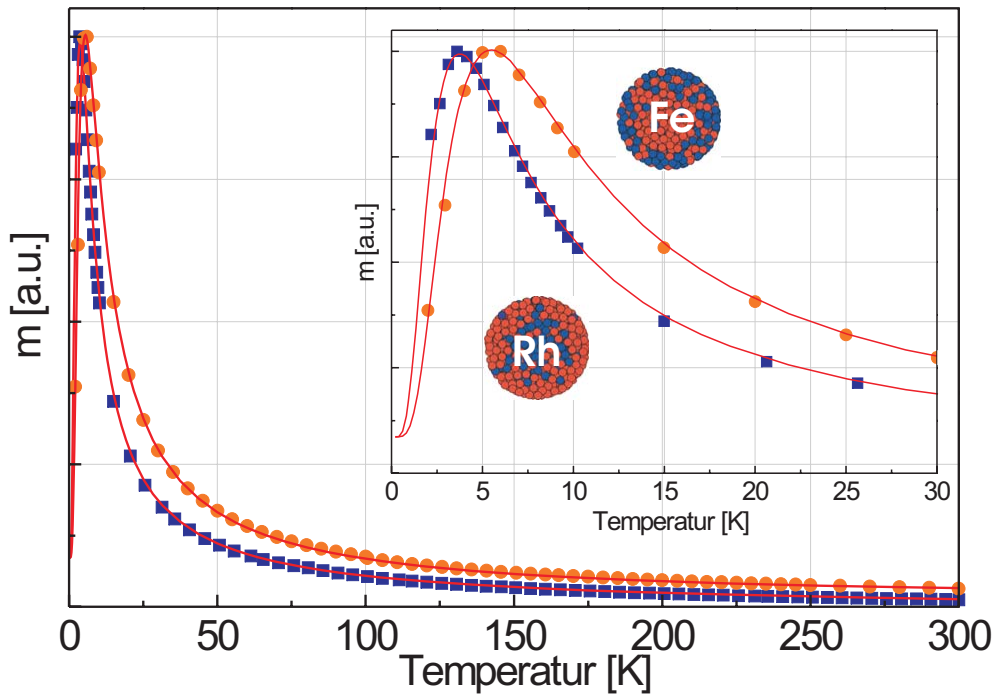
mit der Partikelgrößenverteilung

$$P(v) = \frac{\exp\left(-\frac{\ln^2 v}{2\sigma^2}\right)}{\sqrt{2\pi}\sigma} \quad (7.5)$$

und dem Bloch-Gesetz für die Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung bei tiefen Temperaturen [62], [154], [155]:

$$M_s(T) = M_0(1 - B \cdot T^{3/2}) \quad (7.6)$$

mit der Bloch-Konstanten  $B$ . Die Blocking-Temperatur wird durch  $T_{bl.} = \frac{K_{eff} V_{mean}}{25k_B}$  für ein Zeitfenster von 10 s gegeben.



**Abb. 7.6:** Temperaturabhängigkeit des magnetischen Momentes (ZFC) für  $\text{Fe}_{80}\text{Rh}_{20}$ -Nanopartikel mit Rh-reichen (blau) und Fe-reichen Kern (orange). Die durchgezogenen Linien sind Simulationen gemäß Anhang C. Der Inset stellt einen vergrößerten Ausschnitt bis 30 K dar.

Die durchgezogenen Linien in Abb. 7.6 sind die durchgeführten Simulationen zu den experimentell gemessenen Spektren des magnetischen Momentes der Probe gemäß Gl. 7.4 [156], [157]. Der genaue Programmablauf ist in Anhang C.1 aufgelistet.

Aus der Simulation wurden die Parameter für die Blocking-Temperatur zu  $T_B = 2.3 \pm 0.5$  K für Nanopartikel mit Rh-reichem Kern und zu  $3.3 \pm 0.5$  K mit Fe-reichem Kern ermittelt. Inset in Abb. 7.6 zeigt die Magnetisierungskurven der  $\text{Fe}_{80}\text{Rh}_{20}$ -Kern/Hülle-Nanopartikel im Temperaturbereich bis 30 K. Dort erkennt man, dass die Maxima bzw. Blocking-Temperaturen der Nanopartikel sich minimal unterscheiden, was durch die Simulation bestätigt wurde.

Aufgrund der unbekannten magnetischen Volumina und der breiten Größenverteilung (für

die Simulation musste  $\sigma = 0.18$  eingesetzt werden) ist die Bestimmung der effektiven Anisotropiekonstante nicht möglich gewesen. Nachdem alle Messungen abgeschlossen waren, wurden die Nanopartikel aus den Röhrchen entfernt und abgewogen. Aus dem Gewicht wurde die Nanopartikelanzahl abgeschätzt. Es ist aber nicht bekannt wie viel des gesamten Volumens auf die Liganden entfällt, dazu kommt auch, dass die Nanopartikel eine Kern-Hülle-Struktur besitzen, d.h. es kann vorkommen, dass die Rhodiumbereiche sowohl magnetisch als auch unmagnetisch sind. Aus der Simulation wurde daher die Größe  $K_{eff} \cdot V_{mean}$  (die Energiebarriere) für beiden Arten von Nanopartikeln ermittelt. Sie beträgt  $(7.8 \pm 1.1) \cdot 10^{-22}$  J für die Nanopartikel mit Rh-reichem Kern und  $(11.4 \pm 1.1) \cdot 10^{-22}$  J für Nanopartikel mit Fe-reichem Kern und Rh-reicher Hülle [158]. Alle aus der Simulation ermittelte Parametern sind in Tabelle 7.3 aufgelistet.

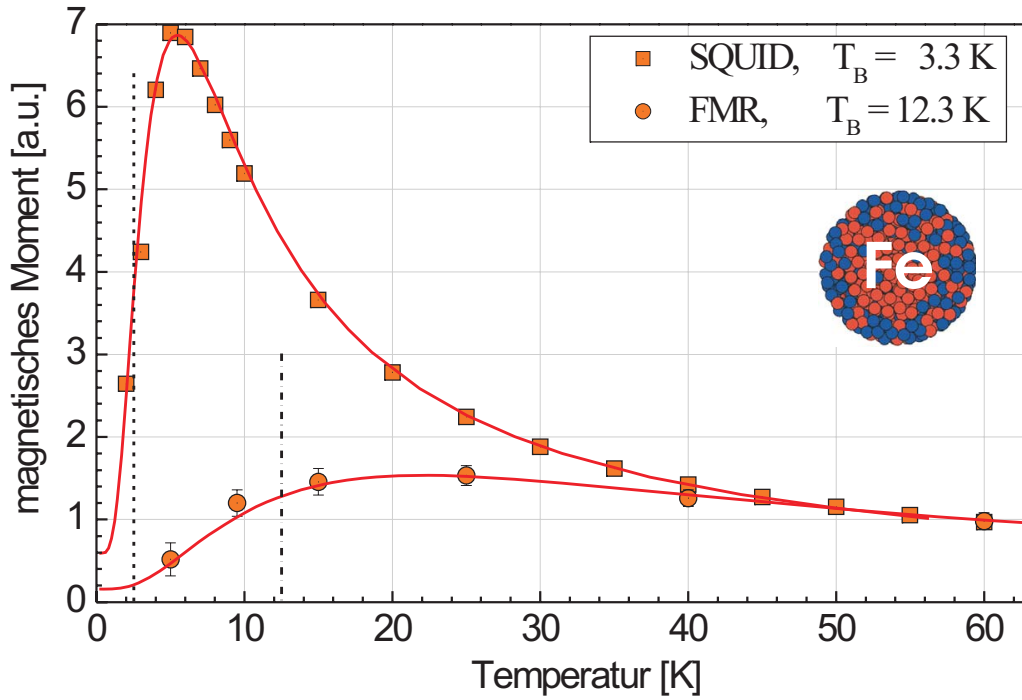
Zum Vergleich wurde auch die Intensität (die Fläche unter der Resonanzlinie, siehe Abb. 7.4), die proportional zur Magnetisierung ist, als Funktion der Temperatur aufgetragen und mit der gleichen Simulationsformel angepasst. Abb. 7.7 zeigt die Temperaturabhängigkeit des magnetischen Moments bzw. der FMR-Intensität für  $\text{Fe}_{80}\text{Rh}_{20}$ -Nanopartikel (Fe-reicher Kern). Bei der Anpassung wurde nur die Größe  $K_{eff} V$  bzw. Blocking-Temperatur  $T_B$  geändert, andere Parameter blieben erhalten. Man erwartet, dass die aus der FMR-Intensität ermittelte Blocking-Temperatur größer ist als die aus der SQUID-Messung, da sich die Blocking-Temperatur gemäß Gl. 2.29 aufgrund der unterschiedlichen Zeitfenster [85], [87] verschiebt. Die beste Anpassung der FMR-Daten ergibt sich für ein Energiebarriere  $K_{eff} V$  von  $(42.4 \pm 1.6) \cdot 10^{-22}$  J und eine Blocking-Temperatur von 12.3 K. Das gleiche wurde auch für die Nanopartikel mit Rh-reichem Kern durchgeführt. In der Tabelle 7.3 sind die ermittelten Parameter für  $\text{Fe}_{80}\text{Rh}_{20}$ -Kern/hülle-Nanopartikel sowohl mit Rh-reichem als auch mit Fe-reichem Kern zusammengefasst.

Mit Hilfe der aus zwei Messungen (SQUID und FMR) bestimmten Blocking-Temperaturen kann gemäß [152] die effektive Anisotropiekonstante der SQUID-Messung berechnet werden:

$$K_{eff}(T_B^{SQUID}) \approx \frac{27k_B}{V_{mean}} \left( \frac{1}{T_B^{SQUID}} - \frac{\alpha}{T_B^{FMR}} \right)^{-1} \quad (7.7)$$

wobei  $\alpha = K_{eff}(T_B^{FMR})/K_{eff}(T_B^{SQUID}) = B_A(T_B^{FMR})/B_A(T_B^{SQUID})$  ist. Unter der Annahme, dass die effektive Anisotropiekonstante temperaturunabhängig ist, gilt  $\alpha = 1$ . Daraus ergeben sich die  $K_{eff}(T_B^{SQUID}=2.3 \text{ K}) = (2.07 \pm 0.15) \cdot 10^5 \text{ J/m}^3$  für Nanopartikel mit Rh-reichem Kern und  $K_{eff}(T_B^{SQUID}=3.3 \text{ K}) = (2.20 \pm 0.16) \cdot 10^5 \text{ J/m}^3$  für Nanopartikel mit Fe-reichem Kern. Die Werte für die Partikeldurchmesser stammen aus der Ref. [55] und betragen 2.1 nm für die Nanopartikel mit Rh-reichem Kern und entsprechend 2.4 nm für die Nanopartikel mit Fe-reichem Kern. Aus dieser Berechnung folgt, dass die Nanopartikel mit Fe-reichem Kern eine höhere Anisotropie zeigen. Dies wird erwartet, weil sich in diesen Nanopartikeln das Eisen als kleines Fe-Nanopartikel verhält. Im Falle der Nanopartikel mit Rh-reichem Kern gibt es an der Ober-

fläche Fe-reiche Bereiche, keine Fe-Cluster. Die berechneten Anisotropiekonstanten sind auch in Tabelle 7.3 zu finden.



**Abb. 7.7:** Temperaturabhängigkeit des magnetischen Momentes bzw. der FMR-Intensität für Fe<sub>80</sub>Rh<sub>20</sub>-Nanopartikel mit Fe-reichem Kern und dazu gehörige Simulationen (durchgezogenen Linien). Die durch Simulation bestimmten Blocking-Temperaturen  $T_B$  von 3.3 K bzw. 12.3 K sind durch gestrichelte Linien markiert. Aus der Simulation wurde auch die Größe der Energiebarriere für SQUID bzw. FMR-Intensitäten ermittelt:  $K_{eff} \cdot V_{mean} = 11.4 \cdot 10^{-22}$  J bzw.  $K_{eff} \cdot V_{mean} = 42.4 \cdot 10^{-22}$  J.

	Rh <sub>20</sub> @Fe <sub>80</sub> (Rh-reicher Kern)	Fe <sub>80</sub> @Rh <sub>20</sub> (Fe-reicher Kern)
	<b>SQUID</b>	
$K_{eff} \cdot V_{mean} \cdot 10^{-22}$ [J]	$7.8 \pm 1.1$	$11.4 \pm 1.1$
$T_B$ [K]	$2.3 \pm 0.5$	$3.3 \pm 0.5$
	<b>FMR</b>	
$K_{eff} \cdot V_{mean} \cdot 10^{-22}$ [J]	$44.6 \pm 1.6$	$42.4 \pm 1.6$
$T_B$ [K]	$12.9 \pm 0.5$	$12.3 \pm 0.5$
$K_{eff} (T_{B,SQUID}) \cdot 10^5$ [J/m <sup>3</sup> ]	$2.07 \pm 0.15$	$2.20 \pm 0.16$

**Tabelle 7.3:** Die Blocking-Temperatur  $T_B$ , die Energiebarriere  $K_{eff}V$  und die Anisotropiekonstante  $K_{eff}$  von Fe<sub>80</sub>Rh<sub>20</sub>-Nanopartikeln mit Rh-reichem bzw. Fe-reichem Kern. Für die Berechnung der  $K_{eff}$  wurden die Werten der mittleren Partikeldurchmesser aus Ref. [55] eingesetzt.

### 7.1.4 Bestimmung des magnetischen Momentes pro Partikel

In Abb. 7.8 (links) sind die Magnetisierungsisothermen oberhalb der Blocking-Temperatur für  $\text{Fe}_{80}\text{Rh}_{20}$ -Nanopartikel mit Rh-reichem Kern dargestellt. Die Probe wurde auf eine bestimmte Temperatur abgekühlt und dabei eine Abhängigkeit des magnetischen Momentes als Funktion des externen Magnetfeldes (bis 5 Tesla) gemessen. Die durchgezogenen Linien wurden gemäß [83], [157] Anhang C.2 berechnet:

$$M(B, T) = \frac{N_p}{V} \int_0^\infty \mu_P(T) \cdot P(v) L\left(\frac{v\mu_P B}{k_B T}\right) dv \quad (7.8)$$

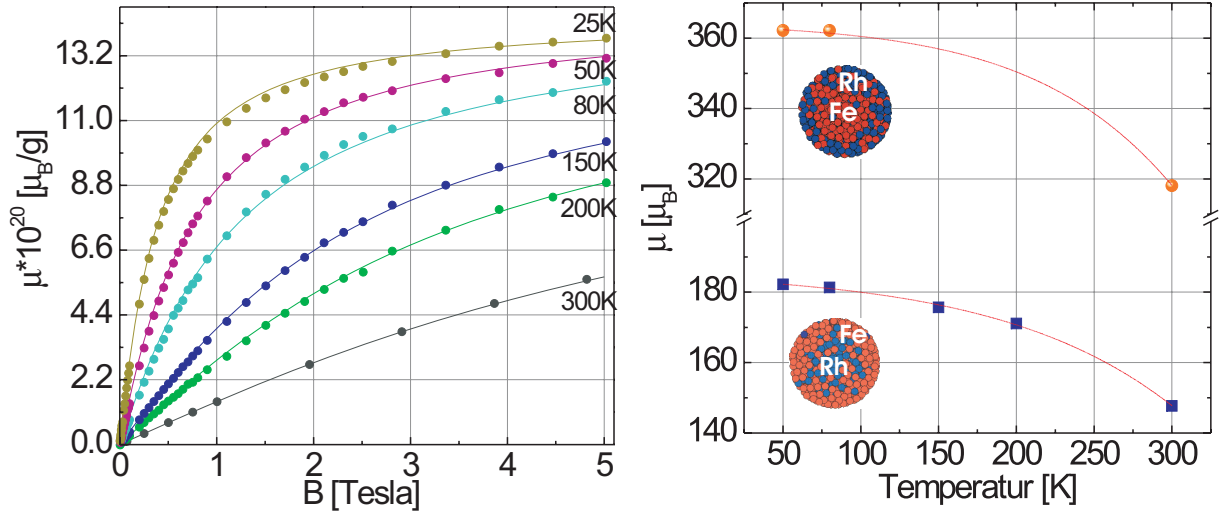
mit der Anzahl der Nanopartikel im Volumen  $N_p$ , magnetisches Moment pro Partikel  $\mu_P(T)$ , Größenverteilung der Nanopartikel  $P(v)$  gemäß Gl. 7.5 und der Langevin-Funktion [157]:

$$L\left(\frac{v\mu_P B}{k_B T}\right) = \frac{1}{\tanh \frac{v\mu_B}{k_B T}} - \frac{k_B T}{v\mu_B} \quad (7.9)$$

Indem man die Magnetisierungsisotherme simuliert, werden die magnetischen Momente pro Partikel bei unterschiedlichen Temperaturen berechnet. Bei  $T > T_B$  sind die Nanopartikel in einem superparamagnetischen Zustand, d. h. die Partikel-Momente fluktuieren, der Einfluß der Anisotropie wird nun vernachlässigt. Nur bei Temperaturen  $T \leq T_B$  sind die magnetischen Momente blockiert (eingefroren), dort muss ein zusätzlicher Term, um den Einfluß der Anisotropie zu beschreiben, berücksichtigt werden [83]. Die Magnetisierungsisotherme wurden deshalb nur oberhalb der Blocking-Temperatur ausgewertet, wo die Langevin-Funktion das Verhalten beschreibt. Jedoch ist zu erkennen, dass die experimentellen Daten bei 25 K sich schlecht anpassen ließen (siehe Abb. 7.8 (links)). Für die weitere Diskussion wurden diese nicht berücksichtigt, weil man in der Anpassungsfunktion die Parameter willkürlich variieren kann.

In Abb. 7.8 (rechts) sind die gemäß Anhang C.2 berechneten Momente per Partikel, sowohl für Nanopartikel mit Rh-reichem als auch mit Fe-reichem Kern<sup>2</sup> dargestellt. Die Nanopartikel mit Fe-reichem Kern zeigen ein größeres magnetisches Moment per Partikel von  $(358.7 \pm 0.5) \mu_B$  bei 50 K während die Nanopartikel mit Rh-reichem Kern nur  $(182.2 \pm 0.5) \mu_B$  aufweisen [158]. Dies ist interessant im Vergleich zum Ergebnis aus Abschnitt 7.1.3, dass die  $\text{Fe}_{80}\text{Rh}_{20}$ -Kern/Hülle-Nanopartikel mit Fe-reichem Kern eine höhere Anisotropiekonstante besitzen. Die Momente per Nanopartikel für 50 K und 300 K sind auch in Tabelle 7.3 zu finden.

<sup>2</sup>Die für die Nanopartikel mit Fe-reichem Kern fehlenden Messpunkte bei 150 K und 200 K konnten aufgrund der im SQUID-Magnetometer geplatzten Quarzröhrchen nicht gemessen werden. Die Abhängigkeit des magnetischen Momentes per Partikel ist trotzdem zu erkennen.



**Abb. 7.8:** links: Die Magnetisierungsisothermen von  $\text{Rh}_{20}@\text{Fe}_{80}$ -Nanopartikeln (Rh-reicher Kern) im Temperaturbereich 25-300 K (oberhalb der Blocking-Temperatur  $T_B$ ). Die Symbole stellen die experimentell gemessenen Punkte dar und die durchgezogenen Linien sind die Anpassungsfunktionen gemäß Anhang C.2. rechts: Die Temperaturabhängigkeit des magnetischen Momentes pro Partikel von  $\text{Fe}_{80}\text{Rh}_{20}$ -Nanopartikeln mit Fe-reichem (orange) bzw. Rh-reichem (blau) Kern. Die Fehlerbalken sind kleiner als die Symbole.

	$\text{Rh}_{20}@\text{Fe}_{80}$ (Rh-reicher Kern)	$\text{Fe}_{80}@\text{Rh}_{20}$ (Fe-reicher Kern)
$\mu_P [\mu_B]$ , 50 K	$182.2 \pm 0.5$	$358.7 \pm 0.5$
$\mu_P [\mu_B]$ , 300 K	$147.7 \pm 0.5$	$317.1 \pm 0.5$

**Tabelle 7.4:** Blocking-Temperatur, Anisotropiekonstante und magnetisches Moment pro Partikel bei 50 K und 300 K von  $\text{Fe}_{80}\text{Rh}_{20}$ -Nanopartikeln mit Rh-reichem bzw. Fe-reichem Kern.

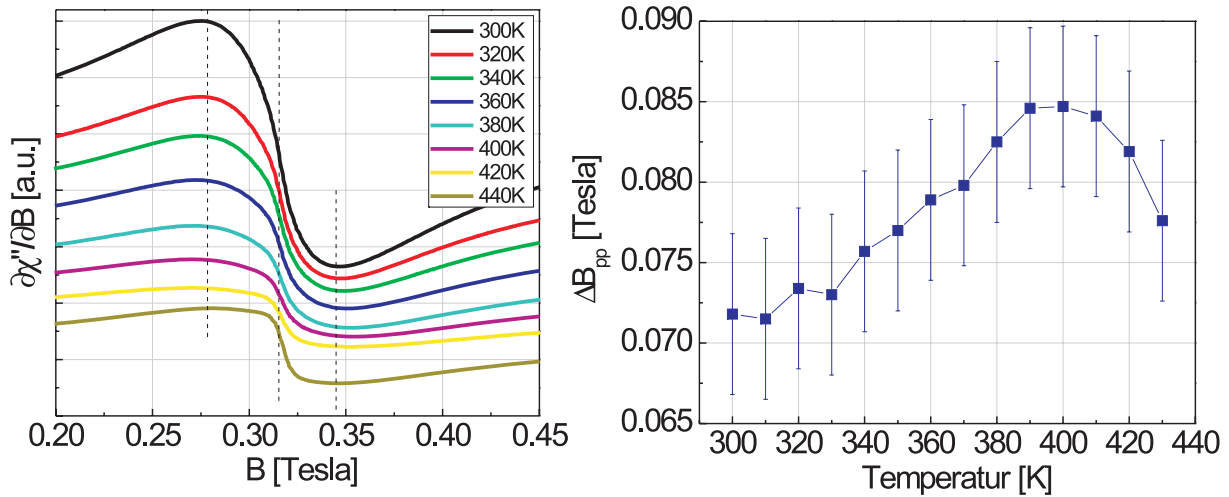
### 7.1.5 Hochtemperatur Messung an $\text{Rh}_{20}@\text{Fe}_{80}$ -Nanopartikel

Die Nanopartikel wurden auch bei höheren Temperaturen (Abschnitt 3.2.3) untersucht. Nachdem die Probe im Resonator befestigt wurde, wurde dem System der gasförmige Stickstoff zugeleitet, mit einem Heizregler wurde die gewünschte Temperatur langsam eingestellt. Bei dieser Messung wurde besonders auf die Linienbreite und Form geachtet. In Abb. 7.9 (links) sind einige Spektren der  $\text{Rh}_{20}@\text{Fe}_{80}$ -Kern/Hülle-Nanopartikel (Rh-reicher Kern) gezeigt. Wie erwartet, nimmt die Linienbreite mit der Temperaturerhöhung zu. Bei einer Temperatur von  $T = 400$  K hat sich die Linienform leicht geändert. Bei weiterem Temperaturanstieg wird die Änderung der Resonanzlinienform deutlicher, die Linienbreite wird deutlich schmäler. Dies könnte darauf hindeuten, dass die Nanopartikel eine Phasenumwandlung bei ca. 400 K zeigen. Dies wurde durch Auswertung der Linienbreite (siehe Abb. 7.9 (rechts)) bestätigt. Bei einer Temperatur von 400 K wurde das Maximum der Linienbreite bestimmt, danach wird die Lini-



enbreite schmaler.

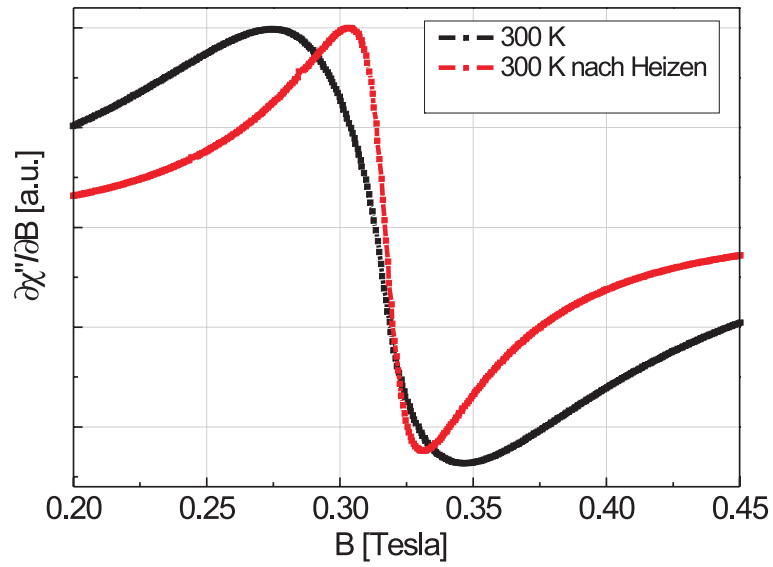
Nachdem die Probe auf eine Temperatur von 300 K abgekühlt wurde, wurde ein Vergleichsspektrum mit gleichen Parametern aufgenommen. In Abb. 7.10 ist zu erkennen, dass sich die Linienform - vorallem die Linienbreite - nach dem Heizen verändert hat. Vor dem Heizen wurde die Linienbreite von 0.072 Tesla bestimmt und nach dem Ausheizen ging sie auf 0.034 Tesla runter.



**Abb. 7.9:** Hochtemperatur Messung an  $\text{Rh}_{20}@\text{Fe}_{80}$ -Nanopartikel mit Rh-reichem Kern. Die Probe wurde langsam mit gasförmigen Stickstoff erhitzt. links: Die im Temperaturbereich zwischen 300 K und 440 K aufgenommenen Resonanzspektren. rechts: Die Linienbreite als Funktion der Temperatur. Bei einer Temperatur von ca. 400 K wurde eine Phasenumwandlung beobachtet.

Die Linienbreite wurde schmaler, was auf eine Verringerung der Inhomogenitäten durch Ausheizen der Probe hin deutet. Dass es sich um eine Änderung des inhomogenen Beitrages zur Linienbreite und nicht um die Änderung des intrinsischen Beitrages handelt, ergibt sich zum einen die Existenz eines großen inhomogenen Anteils vor dem Heizen (siehe auch Abb. 7.3, Abschnitt 7.1.1), und zum anderen aus der Tatsache, dass für eine strukturelle Umwandlung des Fe-Rh-Systems gemäß Phasendiagramm (siehe Abb. 2.7) höhere Temperaturen notwendig waren.





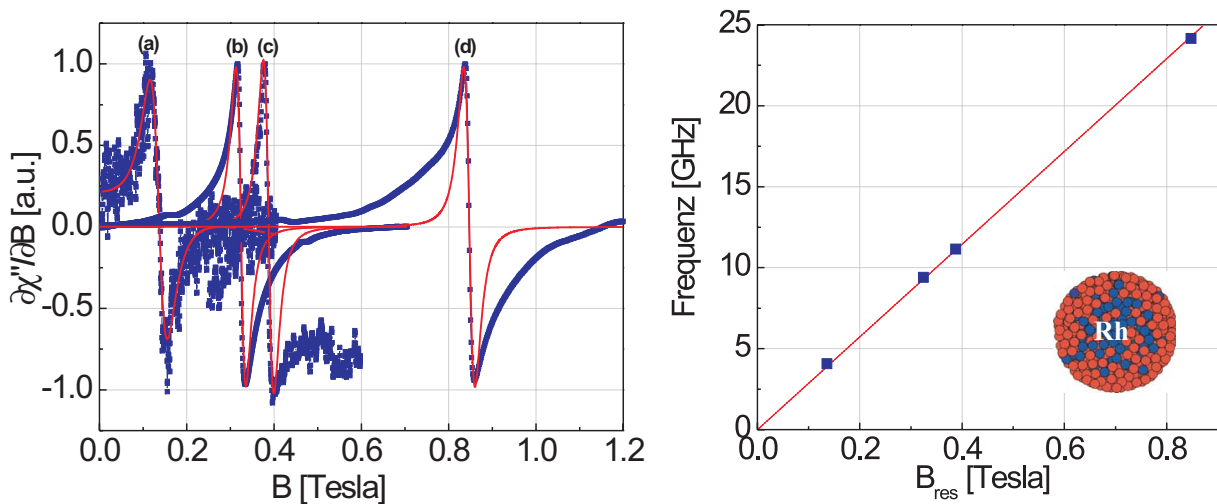
**Abb. 7.10:**  $\text{Rh}_{20}@\text{Fe}_{80}$ -Kern/Hülle-Nanopartikel mit Rh-reichem Kern vor (schwarz) und nach (rot) dem Ausheizen bis 440 K. Die Linienbreite wurde von 0.072 Tesla auf 0.034 Tesla schmaler, was auf eine Verringerung der Inhomogenitäten der Probe hindeutet.

## 7.2 $\text{Fe}_{50}\text{Rh}_{50}$ -Nanopartikel

Im Rahmen dieser Arbeit wurden auch  $\text{Fe}_{50}\text{Rh}_{50}$ -Kern/Hülle-Nanopartikel mit Rh-reichem Kern untersucht<sup>3</sup>. Aus der frequenzabhängigen Messung wurde der  $g$ -Faktor bestimmt (Abschnitt 7.2.1). Die Nanopartikel wurden temperaturabhängig bei zwei Frequenzen (9.4 GHz und 24.18 GHz) gemessen, um die Temperaturabhängigkeit des Anisotropiefeldes zu überprüfen (Abschnitt 7.2.2). Die Blocking-Temperatur wurde aus SQUID-Messungen ermittelt (Abschnitt 7.2.3).

### 7.2.1 Bestimmung des $g$ -Faktors

Zur Bestimmung des  $g$ -Faktors wurden die  $\text{Rh}_{50}@\text{Fe}_{50}$ -Nanopartikel im Frequenzbereich 4–24 GHz bei Zimmertemperatur ( $T = 295\text{ K}$ ) mittels FMR vermessen. Abb. 7.11 (links) stellt diese Messung dar. Mit den Buchstaben  $a, b, c, d$  sind die entsprechenden Frequenzen 4.07 GHz, 9.4 GHz, 11.14 GHz und 24.16 GHz bezeichnet.



**Abb. 7.11:** links: FMR Multifrequenzspektren von  $\text{Fe}_{50}\text{Rh}_{50}$ -Nanopartikel mit Rh-reichem Kern bei Zimmertemperatur ( $T = 295\text{ K}$ ). Die Frequenzen sind entsprechend bezeichnet: (a) 4.07 GHz, (b) 9.4 GHz, (c) 11.14 GHz und (d) 24.16 GHz. rechts: Resonanzfeld (Fehlerbalken sind kleiner als Symbolgröße) als Funktion der Meßfrequenz. Aus der Steigung (durchgezogene Linie) wurde der  $g$ -Faktor zu  $g = 2.046 \pm 0.009$  ermittelt.

Wie man aus der Abb. 7.11 (links) erkennt, passt die Lorentz-Anpassungsfunktion aber nicht zum gesamten Spektrum. Deshalb wurde die Bestimmung des Resonanzfeldes mit zwei Methoden durchgeführt. Erstens wie in Abb. 7.11 gezeigt, wurden die Spektren mit einer Lorentzfunktion gemäß Gl. 3.9 angepasst und daraus die Position des Resonanzfeldes ermittelt.

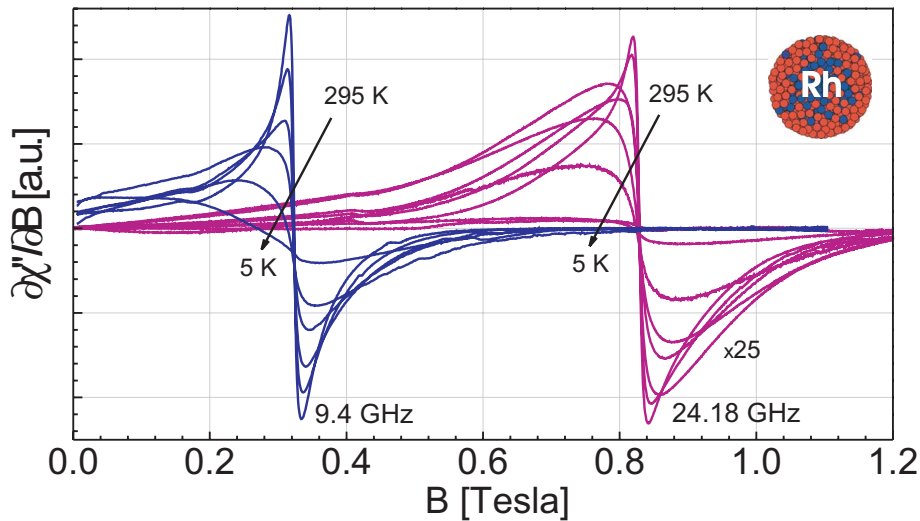
<sup>3</sup>Die Probe  $\text{Fe}_{50}\text{Rh}_{50}$ -Kern/Hülle-Nanopartikel mit Fe-reichem Kern wurde während der Proben transfer (Abschnitt 5.2.2) oxidiert

Um dies zu überprüfen, wurden die Spektren integriert und aus dem Maximum des Integrals der Wert des Resonanzfeldes abgelesen. Die aus der Integration und Anpassung ermittelten Werte für Resonanzfelder stimmen überein.

In Abb. 7.11 (rechts) sind die ermittelten Resonanzfelder gegenüber der Meßfrequenz aufgetragen. Wie erwartet, hängt das Resonanzfeld  $B_{res}$  linear von der Meßfrequenz ab. Aus der Steigung der linearen Anpassung gemäß Gl. 2.3 wurde der  $g$ -Faktor zu  $g = 2.046 \pm 0.009$  ermittelt. Der ermittelte  $g$ -Faktor ist tendenziell kleiner als der  $g$ -Faktor für  $\text{Rh}_{20}@\text{Fe}_{80}$  ( $g = 2.06 \pm 0.01$ ), was auf dem höheren Rh-Anteil basieren kann ( $g_{bcc-Fe} = 2.09$ ). Im Rahmen der Fehlerbalken stimmen diese Werte überein. Der bestimmte  $g$ -Faktor ist auch in Tabelle 7.5 zu finden.

### 7.2.2 Temperaturabhängigkeit des Anisotropiefeldes

Die  $\text{Fe}_{50}\text{Rh}_{50}$ -Kern/Hülle-Nanopartikel mit Rh-reichem Kern wurden bei 9.4 GHz und 24.18 GHz temperaturabhängig vermessen um die Anhängigkeit des Anisotropiefeldes von der Temperatur zu untersuchen. Die Probe mit Nanopartikel wurde wie oben beschrieben von Zimmertemperatur auf 5 K schrittweise herunter gekühlt. Während des Abkühlens wurden Absorptionsspektren aufgenommen. In Abb. 7.12 sind einige Spektren im Temperaturbereich zwischen 5 und 295 K im X-Band (9.4 GHz) und K-Band (24.18 GHz)<sup>4</sup> dargestellt.



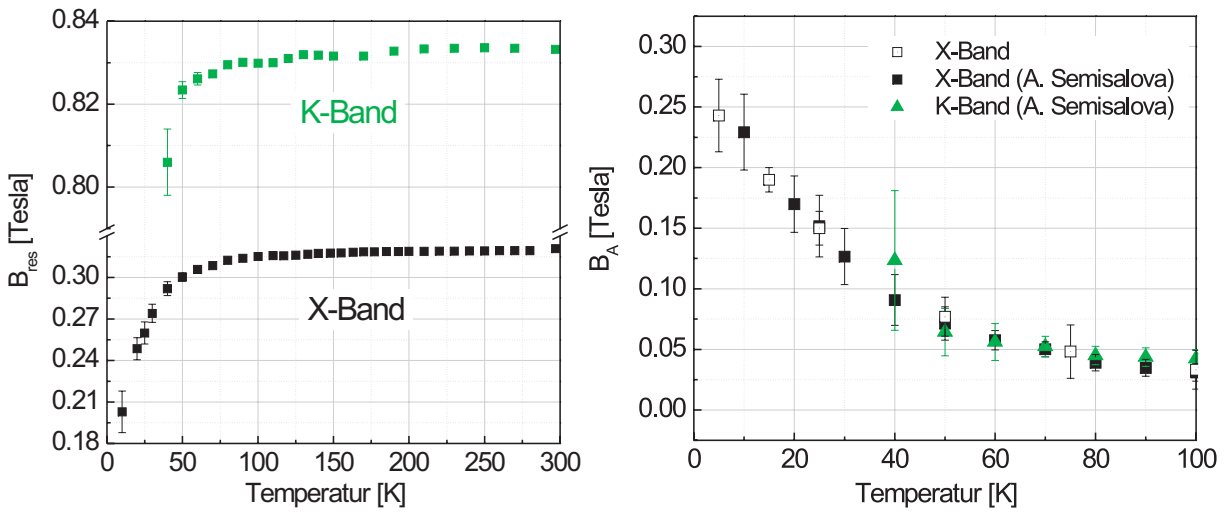
**Abb. 7.12:** Temperaturabhängigen Messungen (5-295 K) des ferromagnetischen Resonanzes (ausgewählten Spektren) an  $\text{Fe}_{50}\text{Rh}_{50}$ -Kern/Hülle-Nanopartikeln mit Rh-reichem Kern bei 9.4 GHz und 24.18 GHz.

Man erkennt, dass die Spektren, die im K-Band gemessen wurden, schneller asymmetrisch

<sup>4</sup>Die zusätzlichen Punkte für die 9.4 GHz-Messung und die temperaturabhängige 24.18 GHz-Messung wurden von A. Semisalova durchgeführt [159]

werden. Sie zeigen auch ein größeres Rauschen bei tieferen Temperaturen im Vergleich zu den Spektren im X-Band. Aus diesen Gründen konnten die Messungen im K-Band nur bis ca. 40 K ausgewertet werden.

In Abb. 7.13 (links) sind die ermittelten Resonanzfelder als Funktion der Temperatur für X- und K-Band-Messungen aufgetragen. Die Fehlerbalken bei tieferen Temperaturen sind viel größer als bei Zimmertemperatur.



**Abb. 7.13:** links: Die Temperaturabhängigkeit des Resonanzfeldes für  $\text{Fe}_{50}\text{Rh}_{50}$ -Kern/Hülle-Nanopartikel mit Rh-reichem Kern bei einer Frequenz von 9.4 GHz und 24.18 GHz. rechts: Die berechneten Anisotropiefelder als Funktion der Temperatur. Die leeren Symbole stellen die erste Messung (durchgeführt von A. Trunova) bei 9.4 GHz dar. Die schwarz markierten (X-Band) und grün markierten (K-Band) Punkte wurden von A. Semisalova [159] nachgemessen.

In Abb. 7.13 (rechts) sind gemäß Gl. 7.2 die berechneten Anisotropiefelder als Funktion der Temperatur aufgetragen. Die leeren Symbole stellen die erste Messung (durchgeführt von A. Trunova) bei 9.4 GHz dar. Die schwarz markierten (X-Band) und grün markierten (K-Band) Punkte wurden von A. Semisalova im Rahmen ihrer Diplomarbeit [159] nachgemessen. Diese Messungen wurden nach ca. 6 Monaten durchgeführt, wie man erkennen kann, zeigen die Nanopartikel das gleiche Verhalten. Wie erwartet, zeigen die aus den X-Band und K-Band-Messungen ermittelten Anisotropiefelder einen ähnlichen Verlauf. Der Wert des Anisotropiefeldes, der auch in Tabelle 7.5 enthalten ist, nimmt zu tieferen Temperaturen hin zu und erreicht  $0.247 \pm 0.03$  Tesla bei 5 K. Bemerkt werden soll, dass thermische Fluktuationen im verwendeten Modell nicht berücksichtigt werden. Diese sind jedoch bei kleineren Partikeln wichtig und können zu einem (scheinbaren) schnelleren Abfall von  $B_A$  führen.

### 7.2.3 Bestimmung der Blockingtemperatur

Zur Bestimmung der Blocking-Temperatur wurde die Probe mit Fe<sub>50</sub>Rh<sub>50</sub>-Kern/Hülle-Nanopartikeln mit Rh-reichem Kern mittels SQUID (ZFC-Kurve) gemessen. Aus dieser Messung wurde gemäß Anhang C eine Blocking-Temperatur zu  $T_B = 3.7 \pm 0.5$  K und eine Energiebarriere zu  $K_{eff}V = 12.6 \pm 1.3 \cdot 10^{-22}$  J bestimmt. Die ermittelten Parameter sind in Tabelle 7.5 zu finden. Die Bestimmung der Blocking-Temperatur aus der Auswertung der FMR-Intensitäten war nicht möglich, weil diese Abhängigkeit kein Maximum zeigt. Die Resonanzlinien wurden mit der abnehmenden Temperatur flacher, breiter und asymmetrischer (siehe Abb. 7.12).

	<b>Rh<sub>50</sub>@Fe<sub>50</sub> (Rh-reicher Kern)</b>
<b>g-Faktor</b>	$2.046 \pm 0.009$
<b>B<sub>0</sub> [Tesla]</b>	$0.328 \pm 0.01$
<b>B<sub>A</sub> [Tesla]</b>	$0.247 \pm 0.03$
<b>T<sub>B</sub> [K]</b>	$3.7 \pm 0.5$
<b>K<sub>eff</sub> · V<sub>mean</sub> · 10<sup>-22</sup> [J]</b>	$12.6 \pm 1.3$

**Tabelle 7.5:** Die magnetischen Parameter, der g-Faktor, das isotrope Feld, das Anisotropiefeld, die Blocking-Temperatur und die Energiebarriere der Fe<sub>50</sub>Rh<sub>50</sub>-Kern/Hülle-Nanopartikel mit Rh-reichem Kern.

## 7.3 Zusammenfassung der Ergebnisse an $\text{Fe}_x\text{Rh}_{100-x}$ -Kern/Hülle-Nanopartikel

Die vielseitigen Untersuchungen an  $\text{Fe}_x\text{Rh}_{100-x}$ -Kern/Hülle-Nanopartikeln zeigen, dass die Nanopartikel je nach Kernmaterial und Zusammensetzung unterschiedliche strukturelle und magnetische Eigenschaften aufweisen.

In früheren Arbeiten wurde gezeigt, dass die Nanopartikel eine unterschiedliche Struktur [54], [55] besitzen und nicht oxidiert sind [137]. Bei der Probenherstellung und Experimentdurchführung wurde darauf geachtet, dass die Nanopartikel nicht oxidieren.

Mittels Multifrequenz-Resonanzmessung wurden die  $g$ -Faktoren und Dämpfungsparameter  $\alpha$  für die entsprechenden Partikelproben bestimmt. Die  $\text{Fe}_{80}\text{Rh}_{20}$ -Nanopartikel mit Fe-reichem Kern zeigen größere Werte für den  $g$ -Faktor ( $g = 2.08 \pm 0.01$ ) und den Dämpfungsparameter ( $\alpha = 0.03 \pm 0.005$ ), die mit den Werten für reine Fe-Nanowürfel [148] übereinstimmen. Für die Nanopartikel mit Rh-reichem Kern, sowohl für  $\text{Fe}_{80}\text{Rh}_{20}$  als auch für  $\text{Fe}_{50}\text{Rh}_{50}$ -Nanopartikel, wurden kleinere Werte für den  $g$ -Faktor ( $2.06 \pm 0.01$  bzw.  $2.046 \pm 0.009$ ) ermittelt.

Aus temperaturabhängigen Messungen der ferromagnetischen Resonanz wurden die Anisotropiefelder bestimmt. Der größte Wert von  $0.247 \pm 0.03$  Tesla bei 5 K wurde für die  $\text{Fe}_{50}\text{Rh}_{50}$ -Nanopartikel mit Rh-reichem Kern berechnet. Obwohl die  $\text{Fe}_{80}\text{Rh}_{20}$ -Nanopartikel mit Fe-reichem Kern einen größeren  $g$ -Faktor aufweisen, wurde für dieses System ein kleinerer Wert für das Anisotropiefeld bei 5 K von  $0.169 \pm 0.006$  T berechnet. Es ist zu erwarten, dass die Nanopartikel mit Fe-reichem Kern und 80 at.% Fe eine höhere Magnetisierung als die Nanopartikel mit Rh-Kern aufweisen. Zum Anderen können die Verspannungen an der Kern/Hülle-Grenze eine entscheidende Rolle für die magnetischen Parameter spielen. Der Rh-Gitterparameter von 0.38 nm ist viel größer im Vergleich zum Eisen ( $a = 0.2866$  nm) [33]. Dies führt dazu, dass je nach dem wo sich Fe befindet (Kern- bzw. Hülle) wird es sich auf unterschiedliche Weise an das Rh-Gitter anpassen. Die genaue Bestimmung des magnetischen Volumens zur quantitativen Auswertung der SQUID-Messungen war zum Einen aufgrund der unbekannten Anteile der Liganden und zum Anderen wegen der Kern/Hülle-Struktur nicht möglich.

Aus der Simulation der Magnetisierungskurven (SQUID-Messung) und der Intensitäten (FMR) wurden die entsprechenden Blocking-Temperaturen der  $\text{Fe}_{80}\text{Rh}_{20}$ -Nanopartikel mit Fe-reichem bzw. Rh-reichem Kern bestimmt. Wie erwartet zeigen die Nanopartikel mit Fe-reichem Kern eine höhere Blocking-Temperatur von  $3.3 \pm 0.5$  K im Vergleich zu Nanopartikeln mit Rh-Kern von  $2.3 \pm 0.5$  K. Dies deutet auch darauf hin, dass diese Nanopartikel eine höhere Anisotropie besitzen. Aufgrund der unbekannten Volumen wurden aus diesen Simulationen zunächst die Energiebarriere  $K_{eff}V$  der entsprechenden Partikelsysteme ermittelt. Nachdem die gleiche Simulation für die FMR-Intensitäten durchgeführt wurde, konnte die Anisotropiekon-

stante mit Hilfe den aus Ref. [55] entnommenen Werten für die mittleren Partikeldurchmesser abgeschätzt werden. Diese beträgt  $(2.2 \pm 0.16) \cdot 10^5 \text{ J/m}^3$  für die Nanopartikel mit Fe-reichem Kern und  $(2.07 \pm 0.15) \cdot 10^5 \text{ J/m}^3$  für die Nanopartikel mit Rh-reichem Kern.

Die Unterschiede der magnetischen Parameter zwischen  $\text{Fe}_{80}\text{Rh}_{20}$ - und  $\text{Fe}_{50}\text{Rh}_{50}$ -Nanopartikel können durch die mögliche Legierungsbildung an der Kern/Hülle-Grenze erklärt werden. Es wurde nachgewiesen, dass die Nanopartikel einen entweder Rh-reichen oder Fe-reichen Kern bzw. Hülle besitzen, d.h., es gibt keine deutliche Kern/Hülle-Grenze.





## 8 Zusammenfassung

Der Schwerpunkt dieser Arbeit lag auf der Untersuchung der magnetischen Eigenschaften verschiedener *nicht oxidierten* Nanopartikel (Fe-Nanowürfel und  $\text{Fe}_x\text{Rh}_{100-x}$ -Nanopartikel). Sowohl die Fe-Nanowürfel als auch die  $\text{Fe}_x\text{Rh}_{100-x}$ -Nanopartikel wurden chemisch synthetisiert. Die Struktur und Morphologie der untersuchten Nanopartikel wurde mittels eines hochauflösenden TEMs charakterisiert. Die FMR- und SQUID-Messtechnik wurde für die Ermittlung der magnetischen Parameter verwendet. Im Weiteren wird die Zusammenfassung in zwei Zweige aufgespalten, einen für die Fe-Nanowürfel und einen für die  $\text{Fe}_x\text{Rh}_{100-x}$ -Nanopartikel.

### Fe-Nanowürfel

Die einkristallinen *as prepared* Fe/ $\text{Fe}_x\text{O}_y$ -Kern/Hülle-Nanowürfel mit der mittleren Kantenlänge von 13.6 nm und dem Gitterparameter von  $0.302 \pm 0.004$  nm wurden zunächst im oxidierten Zustand analysiert. Aus der HRTEM-Analyse wurde die Dicke der Oxidschicht von ca. 3 nm bestimmt und festgestellt, dass das Eisenoxid eine kubische Struktur besitzt. Die Oxidsorte konnte leider nicht ermittelt werden, weil die zwei in Frage kommenden Oxide ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  und  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) eine kubische Struktur mit nahe bei einander liegenden Gitterparametern besitzen.  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  konnte mit größter Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden, da diese Oxidsorte eine tetragonale Struktur hat.

Aus den ferromagnetischen Resonanzmessungen wurde ein  $g$ -Faktor von  $g = 2.07 \pm 0.03$  und ein Dämpfungsparameter von  $\alpha = 0.032 \pm 0.008$  für die oxidierten Nanopartikel ermittelt. Das Resonanzfeld von  $B_0 = 0.33$  Tesla stimmt mit dem berechneten isotropen Feld überein. Dies deutet darauf hin, dass die Nanowürfel bei Zimmertemperatur paramagnetisch sind.

Die Fe/ $\text{Fe}_x\text{O}_y$ -Kern/Hülle-Nanopartikel wurden mittels Sauerstoffplasma von den organischen Liganden befreit. Anschließend wurde mittels des Wasserstoffplasmas das Eisenoxid reduziert. Durch Auger-Spektroskopie wurde schrittweise gezeigt, dass es sich nun um nicht oxidierte Nanopartikel handelt.

Es wurden die Unterschiede zwischen *as prepared* (oxidierten) und reduzierten Nanopartikeln gezeigt. Die mittels ferromagnetischer Resonanz gemessenen Absorptionsspektren zeigen unterschiedliche Formen. Die Position des Resonanzfeldes wurde bei den reduzierten Nanopartikeln zu kleineren Feldern verschoben, was auf das ferromagnetische Verhalten der Nanopartikel hindeutet. Aus den SQUID-Messungen wurde die Sättigungsmagnetisierung der nicht

oxidierten Nanopartikel zu  $M_S(5 \text{ k}) = (1.2 \pm 0.12) \cdot 10^6 \text{ A/m}$ , die um 30% von der  $\text{Fe}_{\text{bulk}}$ -Magnetisierung abweicht, bestimmt [148], [149]. Der kleinere Wert für die Magnetisierung kann die folgenden Ursachen haben:

- Die Anwesenheit einer unteren Oxidschicht (ca. 10 at.%), die nicht reduziert werden kann. Diese bleibt an der Substrat/Partikel-Grenze.
- Die anti-parallele Anordnung der magnetischen Momente von Fe-Kern und möglicherweise antiferromagnetischem Eisenoxid.
- Eine veränderte Struktur an der Oberfläche nach der Plasmabehandlung, da noch nicht bekannt ist, was mit der Struktur während des Plasmas passiert. In Kapitel 9 (Ausblick) ist eine kurze Beschreibung zu dem Experiment gegeben.

Eine der oben genannten Möglichkeiten allein genügt nicht zur Erklärung der reduzierten Magnetisierung. Die Ursache ist vermutlich die Kombination der verschiedenen Aspekte.

Es wurden auch die Anisotropiekonstante, der  $g$ -Faktor und der Dämpfungsparameter von nicht oxidierten Nanowürfeln ermittelt. Während  $K_4 = (4.8 \pm 0.5) \cdot 10^4 \text{ J/m}^3$  und  $g = 2.09 \pm 0.01$  mit den Werten für Fe-bulk übereinstimmen, ist der ermittelte Dämpfungsparameter  $\alpha = 0.03 \pm 0.005$  zehnmal größer als es für Fe-Filme [146] bekannt ist. Eine endgültige Bestimmung des Dämpfungsparameters wäre nur durch frequenzabhängige FMR-Messungen möglich.

Die ermittelten strukturellen und magnetischen Parameter sowohl der oxidierten als auch der reduzierten Fe-Nanowürfeln sind in Tabelle 8.1 zusammengefasst.

Es ist vom großen Interesse, die nicht oxidierten Partikel zu messen. Dabei möchte man am besten nur die Nanopartikel (ohne Abdeckschicht) messen. Dies ist nur in einer UHV-Kammer (*in situ* FMR) möglich. Im Rahmen dieser Arbeit wurden auch die ersten erfolgreichen Test-Messungen durchgeführt, wobei sowohl die oxidierten  $\text{Fe/Fe}_x\text{O}_y$ - als auch die reduzierten Fe-Nanowürfel mittels *in situ*-FMR gemessen wurden (Anhang A).

	Fe/Fe <sub>x</sub> O <sub>y</sub> -Nanowürfel
<b>Kantenlänge [nm]</b>	13.6 ± 0.7
<b>a [nm]</b>	0.302 ± 0.004
<b>g-Faktor</b>	2.07 ± 0.03
$\alpha$	0.032 ± 0.008
	Fe-Nanowürfel
<b>g-Faktor</b>	2.09 ± 0.01
$\alpha$	0.03 ± 0.005
<b>K<sub>4</sub>·10<sup>4</sup> [J/m<sup>3</sup>]</b>	4.8 ± 0.5
<b>M<sub>S</sub> (T = 5 K) [A/m]</b>	1.2 ± 0.12
<b>M<sub>S</sub> (T = 300 K) [A/m]</b>	1.07 ± 0.12
<b>M<sub>res</sub> (B<sub>res</sub> = 0.19 T) [A/m]</b>	0.67 ± 0.12

**Tabelle 8.1:** Die strukturellen und magnetischen Parameter von oxidierten Fe/Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>- und reduzierten Fe-Nanowürfeln.

### Fe<sub>x</sub>Rh<sub>y</sub>-Kern/Hülle-Nanopartikel

Die nicht oxidierten Fe<sub>x</sub>Rh<sub>100-x</sub>-Kern/Hülle-Nanopartikel wurden von Ciuculescu [55] strukturell untersucht. Es wurde indirekt nachgewiesen, dass die Nanopartikel eine Kern/Hülle-Struktur besitzen. Bei Smekhova *et al.* [137] wurde gezeigt, dass die Nanopartikel nicht oxidiert sind. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die magnetischen Parameter der nicht oxidierten Fe<sub>x</sub>Rh<sub>100-x</sub>-Kern/Hülle-Nanopartikel (x = 80, 50) mit Rh- bzw. Fe-reicher Kern/Hülle-Struktur ermittelt.

Es wurde gezeigt, dass die Nanopartikel mit 80 at.% Fe-reichem Kern ähnliche Parameter wie die Fe-Nanowürfel aufweisen. Der g-Faktor von 2.08 ± 0.01 und der Dämpfungsparameter von 0.030 ± 0.005 stimmen im Rahmen der Fehlerbalken mit den Werten für Fe-Nanowürfel überein. Dies deutet daraufhin, dass die Nanopartikel ähnliche Eigenschaften wie die Fe-Würfel besitzen, jedoch durch die Rh-Hülle beeinflusst werden. Für die Fe<sub>80</sub>Rh<sub>20</sub>-Nanopartikel mit Rh-reichem Kern wurde ein g-Faktor von 2.06 und ein Dämpfungsparameter von 0.01 bestimmt. Für Fe<sub>50</sub>Rh<sub>50</sub>-Nanopartikel wurde der g-Faktor zu 2.046 ermittelt, die Bestimmung des Dämpfungsparameters war aufgrund der asymmetrischen Linienform nicht möglich.

Bei der Bestimmung der Anisotropiefelder aus den temperaturabhängigen FMR-Messungen wurde die umgekehrte Abhängigkeit des Anisotropiefeldes von der Partikelart beobachtet. Die Fe<sub>80</sub>Rh<sub>20</sub>-Nanopartikel mit Fe-reichem Kern zeigen nun den kleinsten Wert für das Anisotropiefeld von 0.169 Tesla bei 5 K und die Fe<sub>50</sub>Rh<sub>50</sub>-Nanopartikel den größten 0.247 Tesla. Dies kann durch die größere Magnetisierung der Fe<sub>80</sub>Rh<sub>20</sub>-Nanopartikel mit Fe-reichem

Kern erklärt werden. Die Blocking-Temperaturen der entsprechenden Partikelsysteme zeigen auch, dass die  $\text{Fe}_{80}\text{Rh}_{20}$ -Nanopartikel mit Fe-reichem Kern eine höhere Anisotropie besitzen. Dies wurde mit Hilfe der aus SQUID und FMR bestimmten  $T_B$  und dem mittleren Durchmesser aus Ref. [55] abgeschätzt. Die Anisotropiekonstante für die  $\text{Fe}_{80}\text{Rh}_{20}$ -Nanopartikel mit Fe-reichem Kern beträgt  $(2.20 \pm 0.16) \cdot 10^5 \text{ J/m}^3$ , während für die  $\text{Fe}_{80}\text{Rh}_{20}$ -Nanopartikel mit Rh-reichem Kern nur  $(2.07 \pm 0.15) \cdot 10^5 \text{ J/m}^3$  berechnet wurden.

Es wurde schon erwähnt, dass die Nanopartikel keine deutliche Kern/Hülle-Struktur aufweisen, d.h. an der Grenze zwischen dem Kern und der Hülle wird möglicherweise eine FeRh-Legierung gebildet, die auch einen Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften hat. Damit können die Unterschiede zwischen  $\text{Fe}_{80}\text{Rh}_{20}$ - und  $\text{Fe}_{50}\text{Rh}_{50}$ -Nanopartikel mit Rh-reichem Kern erklärt werden. Zum Anderen besitzt das Rhodium einen viel größeren Gitterparameter ( $a = 0.38 \text{ nm}$ ) als das Eisen ( $a = 0.2866 \text{ nm}$ ). Dies führt zu Gitterverspannungen an der Kern/Hülle-Grenze. D.h., entweder wird das Rh-Gitter komprimiert oder das Fe-Gitter expandiert, dies hat auf die magnetischen Eigenschaften der Partikel mit unterschiedlichem Kernmaterial einen Einfluss.

	<b>Rh<sub>20</sub>@Fe<sub>80</sub></b> Rh-reicher Kern	<b>Fe<sub>80</sub>@Rh<sub>20</sub></b> Fe-reicher Kern	<b>Rh<sub>50</sub>@Fe<sub>50</sub></b> Rh-reicher Kern
<b>d<sub>mean</sub>** [nm]</b>	$2.1 \pm 0.5$	$2.4 \pm 0.5$	$1.7 \pm 0.5$
<b>g-Faktor</b>	$2.06 \pm 0.01$	$2.08 \pm 0.01$	$2.046 \pm 0.009$
<b><math>\alpha</math></b>	$0.01 \pm 0.005$	$0.03 \pm 0.005$	-
<b>B<sub>0</sub> [Tesla]</b>	$0.33 \pm 0.01$	$0.327 \pm 0.009$	$0.328 \pm 0.01$
<b>B<sub>A</sub> (5 K) [Tesla]</b>	$0.214 \pm 0.009$	$0.169 \pm 0.006$	$0.247 \pm 0.03$
<b><math>\mu_P</math> [<math>\mu_B</math>], bei 50 K</b>	$182.2 \pm 0.5$	$358.7 \pm 0.5$	-
<b><math>\mu_P</math> [<math>\mu_B</math>], bei 300 K</b>	$147.7 \pm 0.5$	$317.1 \pm 0.5$	-
	<b>SQUID</b>		
<b><math>K_{eff} \cdot V_{mean} \cdot 10^{-22}</math> [J]</b>	$7.8 \pm 1.1$	$11.4 \pm 1.1$	$12.6 \pm 1.3$
<b>T<sub>B</sub> [K]</b>	$2.3 \pm 0.5$	$3.3 \pm 0.5$	$3.7 \pm 0.5$
	<b>FMR</b>		
<b><math>K_{eff} \cdot V_{mean} \cdot 10^{-22}</math> [J]</b>	$44.6 \pm 1.6$	$42.4 \pm 1.6$	-
<b>T<sub>B</sub> [K]</b>	$12.9 \pm 0.5$	$12.3 \pm 0.5$	-
<b><math>K_{eff} (T_{B,SQUID}) \cdot 10^5</math> [J/m<sup>3</sup>]</b>	$2.07 \pm 0.15$	$2.20 \pm 0.16$	-

**Tabelle 8.2:** Physikalische Parameter der  $\text{Fe}_x\text{Rh}_{100-x}$ -Kern/Hülle-Nanopartikel ( $x = 80, 50$ ) mit dem Rh-reichen bzw. Fe-reichen Kern.

\*\* Entnommen aus Ref. [54]

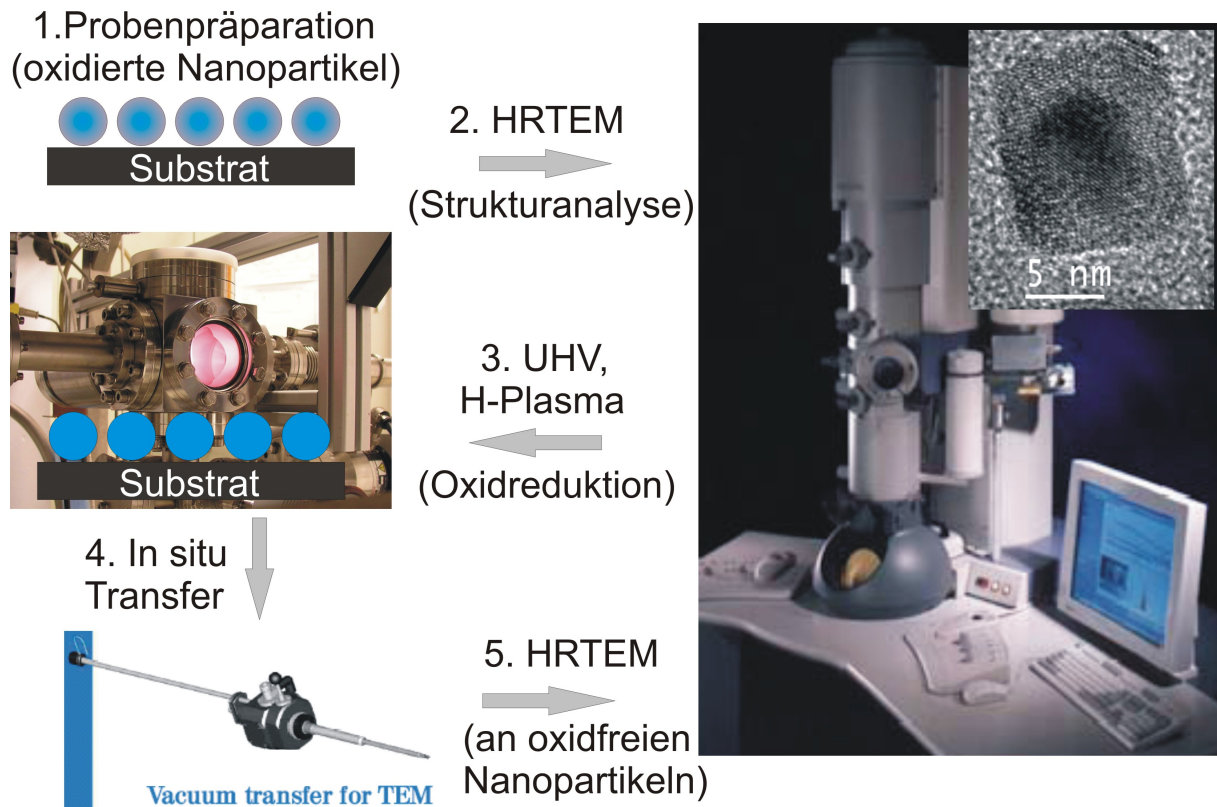
## 9 Ausblick

Alle magnetischen Nanopartikel, die der Luft ausgesetzt waren, besitzen üblicherweise eine Oxidschicht (0.5-3 nm) an der Oberfläche, auch wenn sie durch organische Liganden umhüllt sind. Zur Ligandenentfernung und Oxidreduktion, wie in der vorliegenden Arbeit beschrieben, wurde ein niederenergetisches Plasmaverfahren verwendet (Abschnitt 5.1.3).

Obwohl die chemischen Prozesse bei Plasmaverfahren intensiv untersucht wurden [18], [26], [108], [148], [160], [161], ist bis jetzt nicht bekannt, welche strukturellen Prozesse auf der Oberfläche von Nanopartikeln (< 20 nm) während der Plasmareinigung auf atomarer Skala stattfinden. Besonders interessant ist es für Kern/Hülle-Nanopartikel, wie etwa bei den in dieser Arbeit und auch bei Trunova *et al.* [148] beschriebenen Fe/Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-Nanowürfeln. Die offenen Fragen sind:

- Was passiert mit der Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-Struktur nach der Anwendung des Plasmas?
- Findet eine Rekristallisation zur Fe(bcc)-Struktur statt oder werden nur Sauerstoffatome aus der Hülle entfernt, und man erhält einen bcc-geordneten Kern und eine amorphe Hülle?

Mit Hilfe eines speziellen HRTEM-Vakuumprobenhalters (siehe Abb. 9.1) ist es möglich, die vorher mittels HRTEM untersuchte Nanopartikel-Probe in die UHV-Kammer einzuschleusen, dort die Oxide durch das Plasmaverfahren zu reduzieren, die Probe wieder ins HRTEM zu transferieren und direkt die Änderung der Struktur am **gleichen Partikel** zu untersuchen. So könnte festgestellt werden, ob und wie sich die Struktur der Nanopartikel nach der Plasmabehandlung geändert hat. Wenn man genau weiß wie sich die Struktur an der Oberfläche der Partikel verändert, kann man die anderen Parameter, wie z.B. vergrößerter Gitterparameter [24], [26], reduzierte Magnetisierung oder vergrößerter Dämpfungsparameter [148] diskutieren.

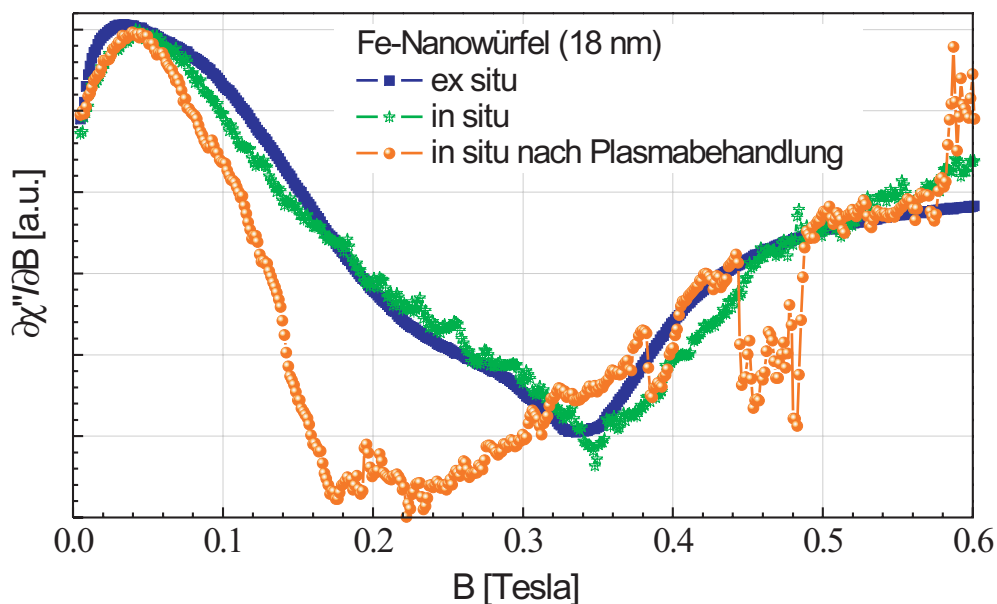


**Abb. 9.1:** Schematische Darstellung des mehrstufigen Prozesses der Untersuchung der oxidfreien Nanopartikel. 1: Probenpräparation für HRTEM-Untersuchung. 2: Strukturanalyse der Probe: Morphologie, chemische Zusammensetzung, Gitterparameter. 3: Einbau der Probe, die sich im speziellen Vakuumprobenhalter befindet, in der UHV-Kammer. Plasmabehandlung. 4: In situ Transfer der Probe ins HRTEM. 5: Strukturanalyse an nicht oxidierten Nanopartikeln.

# A *In situ* ferromagnetische Resonanz

Seit Jahren werden magnetische Filme *in situ* aufgedampft und mit FMR gemessen [65], [67], [134]. Für Nanopartikel wurden solche Messungen noch nicht durchgeführt. Die Herstellung der Nanopartikel findet entweder in speziellen Anlagen [8], die mit der FMR-Apparatur nicht kompatibel sind oder mittels nass-chemischer Methoden [54], [122], [162] statt. D.h., nachdem die Nanopartikel auf dem Substrat aufgebracht sind und sich im Kontakt mit Luft befinden, bekommen sie eine Oxidschicht. Um die oxidfreien Nanopartikel untersuchen zu können, muss das Oberflächenoxid reduziert werden. Dies wurde durch Anwendung von Wasserstoffplasma ermöglicht (siehe Abschnitt 4.3). Die oxidfreien Nanopartikelproben wurden bisher aufgrund der geringen Intensität und größerer Linienbreite im Vergleich zu magnetischen Filmen *ex situ* gemessen.

In Rahmen dieser Arbeit wurden erste Tests der ferromagnetischen Resonanz an magnetischen Nanopartikeln *in situ* durchgeführt. Die Experimentierkammer wurde mit einem speziell angefertigten Probenhalter (Abschnitt 3.4.2) und Quarzglasfinger ausgebaut.



**Abb. A.1:** FMR-Messung der  $Fe/Fe_xO_y$ -Nanowürfel. blau: Ex situ Messung der as prepared Nanowürfel. grün: In situ Messung der gleichen Probe. orange: In situ Messung der nicht oxidierten (reduzierten) Fe-Nanowürfel.

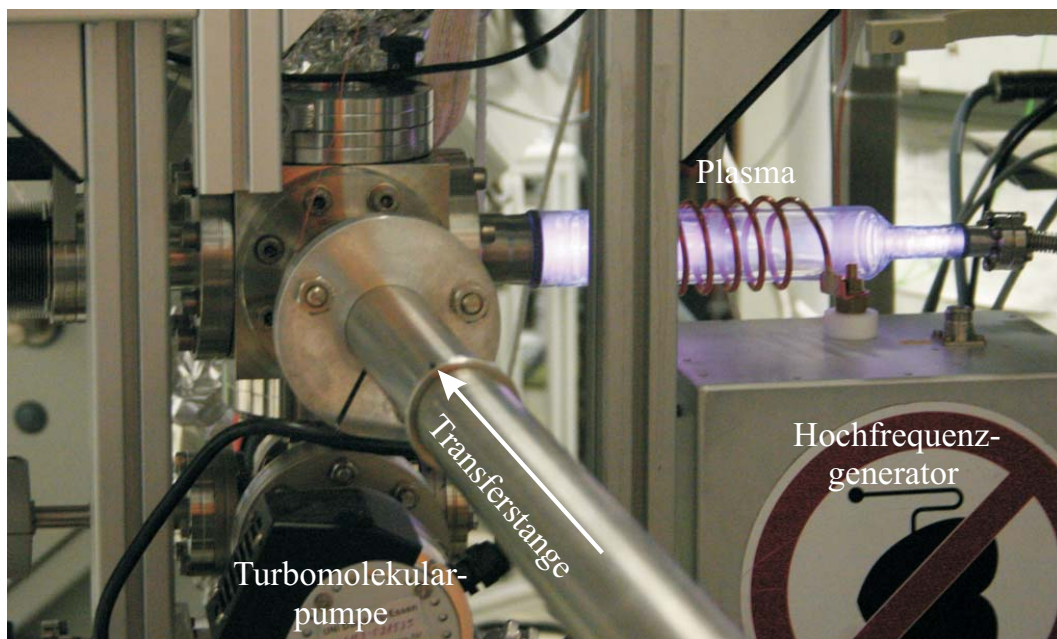
Für den Test wurden  $\text{Fe/Fe}_x\text{O}_y$ -Nanowürfel (Kantenlänge von 18 nm), die ein großes Signal bei der *ex situ* FMR-Messung zeigen (siehe Abb. A.1 (blaue Linie)), benutzt. Die Probe mit Nanowürfeln wurde in der UHV-Kammer eingebaut und mittels FMR vermessen. In Abb. A.1 (grün) ist der Absorptionsspektrum der *as prepared* Nanopartikel in der UHV-Kammer, d.h. *in situ*, dargestellt. Die orangene Linie in Abb. A.1 zeigt der Resonanzspektrum der mit Wasserstoffplasma behandelten Nanowürfel. Die Nanopartikel sind jetzt reduziert, was auch durch Auger-Spektroskopie bestätigt wurde (Abschnitt 5.1.3), und zeigen andere magnetischen Eigenschaften wie in Kapitel 6 beschriebenen Fe-Würfel mit 13.6 nm Kantenlänge.



## B Umbau der Plasmakammer

Um die Verunreinigung der Proben durch Elektrodenmaterial zu vermeiden, wurde die Plasmakammer gemäß Abb. B.1 umgebaut. Der Koaxialkondensator mit Cu-Elektrode (Abb. 4.2) wurde durch einen Quarzglaszylinder ersetzt. Um den Quarzglaszylinder ist eine Spule gewickelt über die die Anregung des Plasmas induktiv erfolgt.

Ein Wechselstrom wird durch die Anregungsspule geleitet und induziert im Gas einen elektrischen Strom. In dem Fall erhält man viel mehr (ca.  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ) freie Elektronen und somit bessere Qualität in weniger Zeit des Plasmaprozesses.



**Abb. B.1:** Aufnahme der Plasmakammer nach dem Umbau. Die Cu-Elektrode wurde durch Quarzglaszylinder ersetzt. Die Zündung des Plasma erfolgt jetzt induktiv.

Somit wird nun das rf-Plasma induktiv erzeugt. Gegenüber der kapazitiven Anregung besitzt das Plasma den Vorteil, dass sie bei gleicher rf-Leistung (30 W) eine deutlich größere Plasmadichte aufweist. Gleichzeitig ist der Spannungsabfall an den Plasmawänden deutlich geringer, was eine niedrigere Energie der auf die Wände auftreffenden Ionen zur Folge hat. Dadurch werden nicht gewünschte Sputtereffekte, die zu Plasmaverunreinigungen führen, reduziert. Zudem bietet eine induktive Anordnung den Vorteil, dass sie elektrodenlos betrieben

werden kann, somit kann man Kupfer in der Plasmaapparatur vermeiden. Ein Nachteil ist, dass der Frequenzgenerator und die Spule an den Glaszylinder angeschlossen bzw. gewickelt sind. Hier muss man besonders auf die Glaskomponenten achten.

# C Programme zur Simulation von experimentellen Daten

Hier sind die Programmen zur Simulation der experimentellen Daten aufgelistet. Alle Programme wurden mittels *Maple 9.5* von Dr. J. Lindner geschrieben.

## C.1 Programm für ZFC-Simulation

Die folgende Rechnung beschreibt die ZFC-Kurve eines Ensembles von Nanopartikeln gemäß Hansen *et al.*, [156]. Dabei wird angenommen, dass man die Beiträge in einen der geblockten und einen der superparamagnetischen Partikel unterteilen kann.

Oberhalb der Curie-Temperatur sind die Nanopartikel im thermischen Gleichgewicht, die Magnetisierung folgt der Langevin-Funktion:

$$M = M_s L[x] = \coth[x] - \frac{1}{x}, \quad x = \frac{M_s V B}{k_B T} \quad (\text{C.1})$$

für  $x \ll 1$  nähert man die  $\coth$  Funktion durch die Taylor Reihe

$$\coth x = \frac{1}{x} \left[ 1 + \frac{1}{3}x^2 - \frac{1}{45}x^4 \dots \right] \approx \frac{1}{x} + \frac{1}{3}x \quad (\text{C.2})$$

die Magnetisierung im superparamagnetischen Zustand läßt sich nun schreiben:

$$M_{spm} = M_s \frac{x}{3} = \frac{M_s^2 V B}{3 k_B T} \quad (\text{C.3})$$

Für den geblockten Zustand, unterhalb der Blocking-Temperatur, hängt die Magnetisierung von der Vorgeschichte ab, also ob die Probe im Magnetfeld (Field Cooled, FC) oder ohne Magnetfeld (Zero Field Cooled, ZFC) gekühlt wurde ab. Für den Fall ZFC-Messung läßt sich die Magnetisierung schreiben [156], [157], [163]

Erstere tragen zur Suszeptibilität  $\chi_{bl} = M^2 / (3 * K a)$  bei, wobei  $K a$  die Anisotropieenergiedichte ist. Dieser Beitrag ist also bei fester Temperatur konstant. Den Beitrag aller geblockter

Partikel erhält man dann, wenn man  $\chi_{bl}$  mit der Zahl geblockter Partikel multipliziert. Die Zahl erhält man durch Integrieren der Partikel-Verteilungsfunktion. Hier wird die Verteilung der normierten Volumina, also  $v/v_m$  verwendet. Wobei  $v_m$  das Volumen mit maximaler Häufigkeit ist. Der Beitrag der Partikel im superparamagnetischen Zustand wird durch  $\chi_{spm} = M^2 V / (3 * k * T)$  beschrieben. Dies ist das Curie-Gesetz. Das Volumen der SPM Partikel erhält man auch aus dem Integral der Verteilungsfunktion, wenn diese unter dem Integral mit den normierten Partikelvolumina  $v$  multipliziert und dann integriert wird.

```
> restart;

P:=1/(sqrt(2*Pi)*sigma*d)*exp(-ln(d/dm)^2/(2*sigma^2));
dp:=exp(sigma^2/4)*dm;
Log-Normal-Verteilung der Partikeldurchmesser (dm = Durchmesser in nm mit maximaler Häufigkeit,
sigma > 0 = Breite der Verteilung (je größer, umso mehr große Partikel gibt es), dp = Wahrscheinlichster Durchmesser)

vm:=Pi*dm^3/6;
sigmaV:=3*sigma;
L;
PV:=1/(sqrt(2*Pi)*sigmaV*v)*exp(-ln(v)^2/(2*sigmaV^2));
vp:=exp(sigmaV^2/4)*vm;
vm ist das Volumen mit maximaler Häufigkeit, sigmaV die Breite der Volumenverteilung, die gerade drei mal der Durchmesser-Verteilung entspricht.

> Np:=1e17;
k:=1.38e-23;
muB:=9.27e-24;
Np = Zahl der Partikel pro Gramm, mu[T=0] = Magn. Moment pro Partikel in mu_Bohr bei T=0K (1 emu = 1.1 * 10^20 mu_Bohr)
sigma:=0.18;
dm:=2.46e-9;
plot(P,d=0..15e-9);
plot(PV,v=0..5);
sigmaV;
dp;
evalf(vm);
evalf(vp);
Hier werden die Durchmesser- und Volumen-Verteilung geplottet.

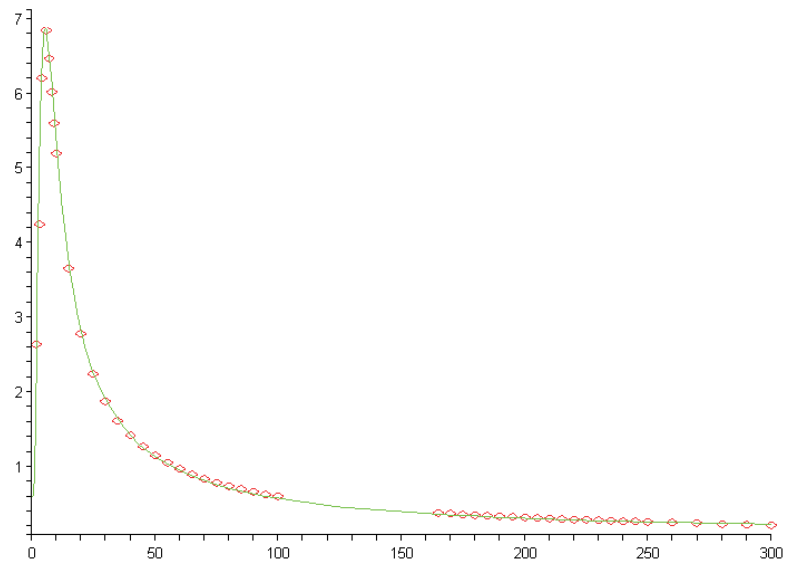
> MP:=mu[0]*M[T=0]*(1-B*T^(3/2));
M[T=0]:=0.9e6;
mu[0]:=evalf(4*Pi*1e-7);
B:=0.05e-5;
Ka:=1.46e5;
BFeld:=0.01;
Prefac1:=evalf(BFeld*vm*mu[0]*M[T=0]^2/(3*k));
Prefac2:=evalf(BFeld*mu[0]*M[T=0]^2/(3*Ka));

plot(MP,T=0..300);
TN:=evalf(Ka*vm/(25*k));

> SPM_Particles:= T -> 1/T*Prefac1*(1-B*T^(3/2))^2*(evalf(int(PV*v,v=0..evalf(T/TN))));
BLOCKED_Particles:= T -> Prefac2*(1-B*T^(3/2))^2*(evalf(int(PV,v=evalf(T/TN)..infinity)));
Parabackground:= T -> chi_back*T;
BFeld:=0.01;
Hier werden die Beiträge der superparamagnetischen Partikel und der bereits geblockten definiert (T/TN) ist dabei das sog. Aktivierungsvolumen, d.h. dasjenige normierte Volumen, oberhalb dessen die Partikel geblockt sind). Eigentlich wäre TN=TB zu erwarten, der Wert von TN kann aber kleiner sein (nie größer!). Prefac ist der Vorfaktor vom Bloch-Gesetz. Das erste Integral gibt den (normierten) Volumenanteil der SPM Partikel, das zweite Integral ergibt die Zahl der geblockten Partikel bei der jeweiligen Temperatur in normierter Form, d.h. das Integral über alle Partikel ergibt Eins (integriert man die Verteilungsfunktion von 0 bis Unendlich, erhält man Eins).

> chi_T:=SPM_Particles + BLOCKED_Particles + Parabackground; chi_back := 5e-6; plot(chi_T,0..50);
Hier wird die Summe der Beiträge der superparam. und der geblockten Partikel geplottet, die mit dem Bloch-Gesetz gewichtet werden (dadurch wird also die T-Abhängigkeit des magn. Partikelmomentes berücksichtigt). Die Integrale sind dimensionslos, die Einheit ist der beiden Beiträge ist Tesla. Chi_back ist ein evtl. vorhandener para- oder diamagnetischer Untergrund.
```

```
> a:=readdata('d:\...a.txt', float,2):  
> plot([a, chi_T],0..300);
```



## C.2 Programm für Simulation der Magnetisierungskurven

Das Programm wurde nach Respaud *et al.* [157] für die Analyse der Feldabhängigkeit der Magnetisierung bei unterschiedlichen Temperaturen geschrieben. Daraus kann ein mittleres magnetisches Moment pro Partikel bestimmt werden.

```
> restart;

P:=1/(sqrt(2*Pi)*sigma*d)*exp(-ln(d/dm)^2/(2*sigma^2)); dp:=exp(sigma^2/4)*dm;
Log-Normal-Verteilung der Partikeldurchmesser (dm = Durchmesser in nm mit maximaler Häufigkeit,
sigma > 0 = Breite der Verteilung (je größer, umso mehr große Partikel gibt es), dp = Wahrscheinlichster Durchmesser)

vm:=Pi*dm^3/6; sigmaV:=3*sigma; L:=1/(sqrt(2*Pi)*sigmaV*v)*exp(-ln(v)^2/(2*sigmaV^2));
vm ist das Volumen mit maximaler Häufigkeit, sigmaV die Breite der Volumenverteilung, die gerade drei mal der Durchmesser-Verteilung entspricht.

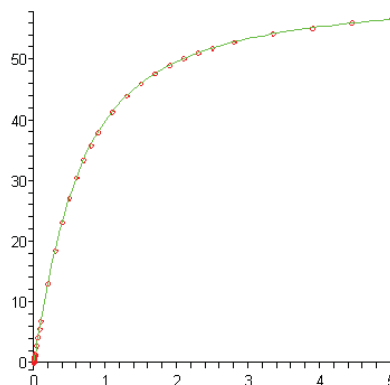
L:= B -> 1/tanh(v*mu*B/(k*T))-1/(v*mu*B/(k*T));
Die Langevin-Fkt. (beschreibt ein System von klassischen Spins ohne Richtungsquantelung)

> Np:=1.89e19;
k:=1.38e-23;
T:=80;
muB:=9.27e-24;
mu:=356.9*muB;
Np = Zahl der Partikel pro Gramm, mu = Magn. Moment pro Partikel in mu_Bohr (1 emu = 1.1 * 10^20 mu_Bohr)
sigma:=0.18;
dm:=2.46e-9;
#plot(P, d=0..1e-8); #plot(PV, v=0..10); sigmaV; dp; vm;
Hier werden die Durchmesser- und Volumen-Verteilung geplottet.

> M:= B -> 1/(1.1e20*muB)*Np*evalf(int(mu*PV*L(B), v=0..infinity));
Magnetisierung in emu/g

> chi:=5e-6;
Mp:= B -> 1/(1.1e20*muB)*Np*evalf(int(mu*PV*L(B), v=0..infinity))+chi*B;
Magnetisierung in emu/g plus einem paramagnetischen Anteil (Hintergrund), chi in emu/(g * T)

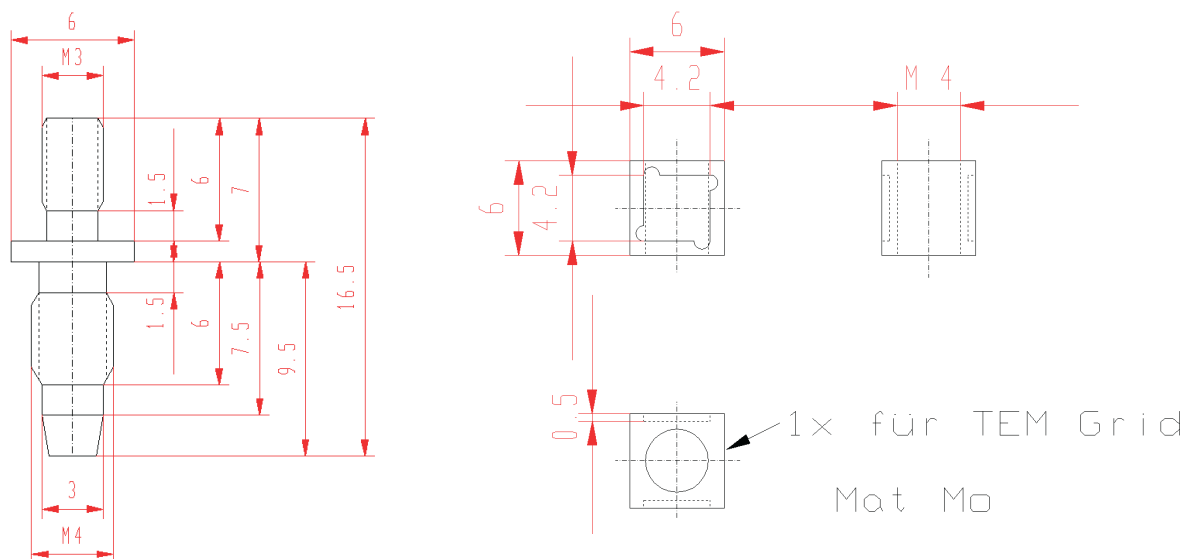
> a:=readdata('d:\Magnetisierungskurven\magnet.txt', float, 2);
> #plot(a, style=point);
> plot([a, M], 0..5);
```



# D Zeichnungen

## D.1 Probenhalter für *in situ* FMR-Messung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein sowohl für Plasmabehandlung als auch für *in situ* FMR-Messung geeignete Probenhalter entwickelt. In Abb. D.1 ist der Probenhalter (rechts) und die für den Transfer benötigte Schraube (links) dargestellt.

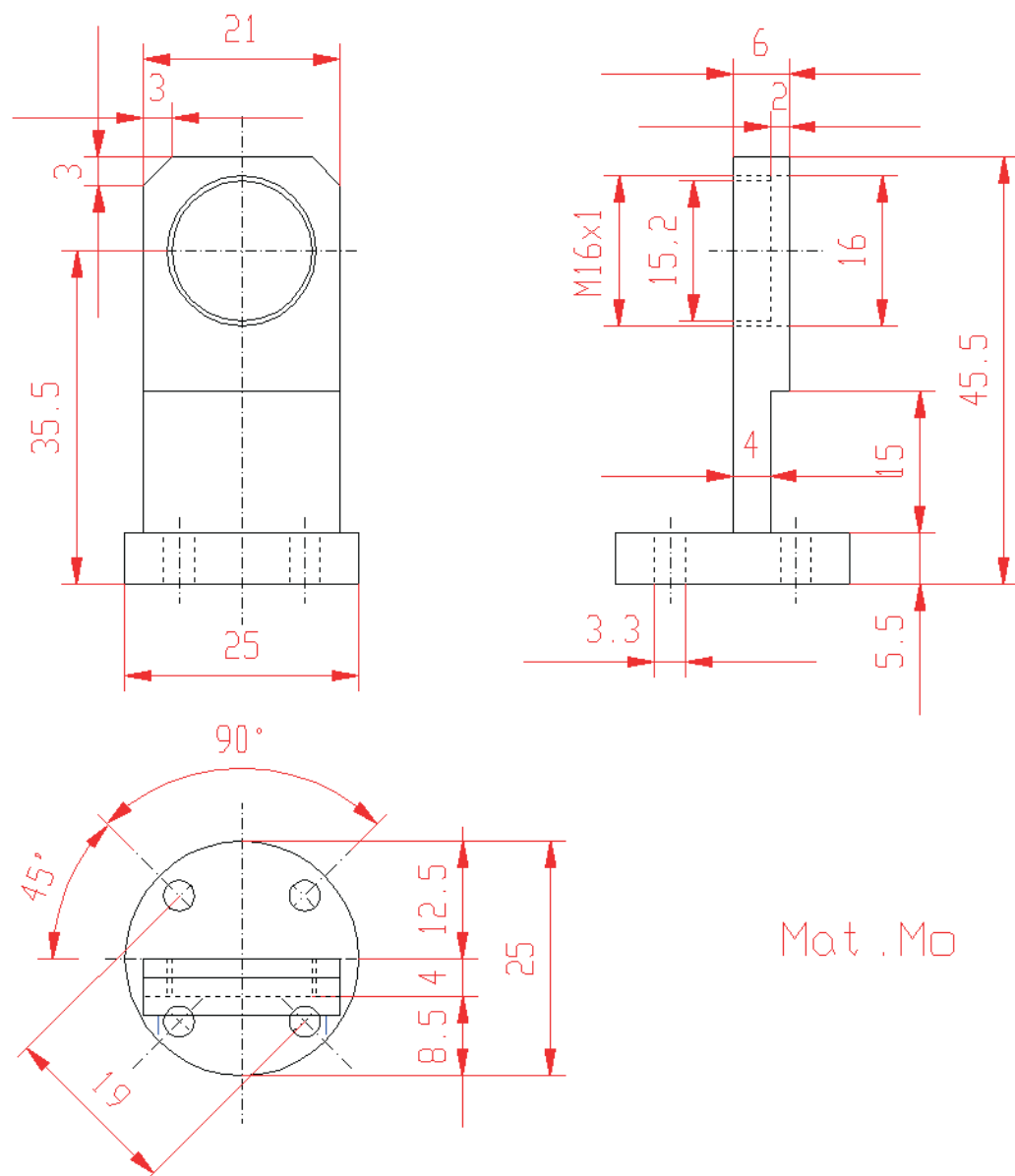


**Abb. D.1:** rechts: Skizze des im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Probenhalters (Material: Molybdän). Auf dem Probenhalter können gleichzeitig zwei GaAs-Substrate und zusätzlich ein TEM-Grid befestigt werden. links: Schraube (Material: Tantal).

Der Probenhalter wurde aus Molybdän angefertigt und verfügt über die Möglichkeit gleichzeitig mehreren Proben (bis zu zwei GaAs-Substrate und zusätzlich ein TEM-Grid) zu befestigen. Die Schraube, die sich in die Hauptkammer befindet (siehe auch Abb. 3.5) wird für den Transfer des Probenhalters in der Hauptkammer benötigt. Der Probenhalter ist mit einem Innengewinde versehen, das an die Gewinde der Schraube angepasst ist. Damit diese zwei Teile sich nicht verkannten, wurde die Schraube aus Tantal angefertigt.

## D.2 Der Probenhalter für die Beamline ID12

Für die Messungen nicht oxidierten Nanopartikel [25,26] an der Beamline ID12 (Grenoble, Frankreich) wurde ein spezieller Probenhalter, der an die Apparatur des Beamlines passt, angefertigt. Eine Aufnahme der Plasmakammer an der Experimentierkammer der Beamline ID12 ist in Abb. 4.1 dargestellt. Der Probenhalter besteht aus zwei Teile: ein Teil befindet sich in der Kammer der Beamline (Abb. D.2) und der andere in der Plasmakammer (Abb. D.3).

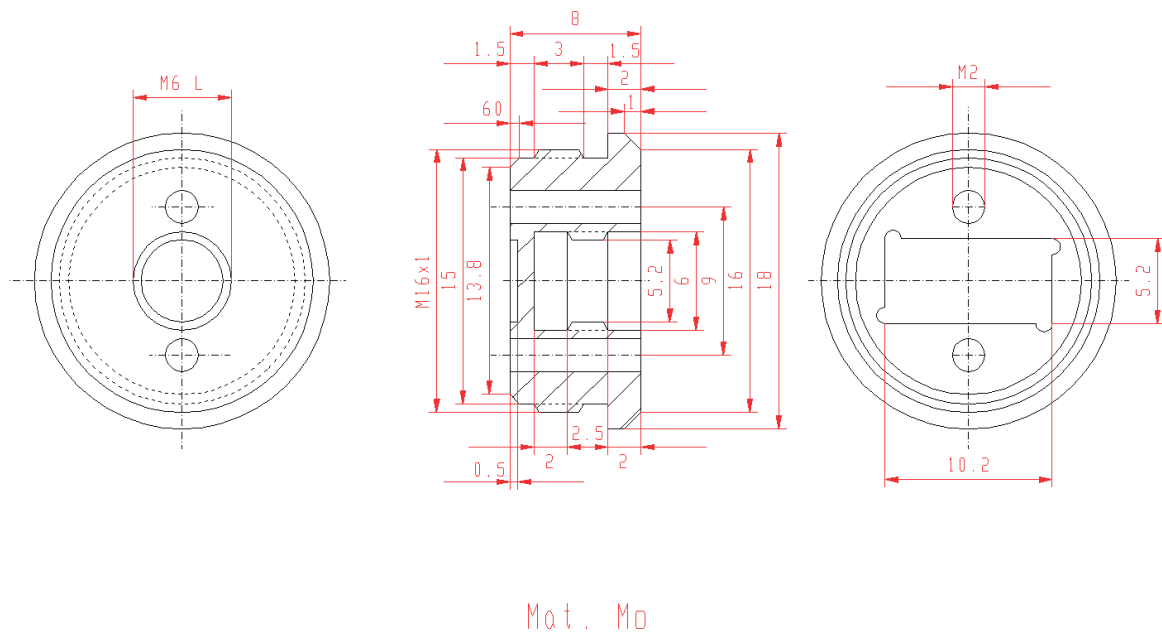


**Abb. D.2:** Der modifizierte Probenhalter der Beamline ID12. Um den Transfer der plasmabehandelten Proben zu ermöglichen, wurde der Probenhalter mit einem Innengewinde angefertigt. Material: Molybdän.



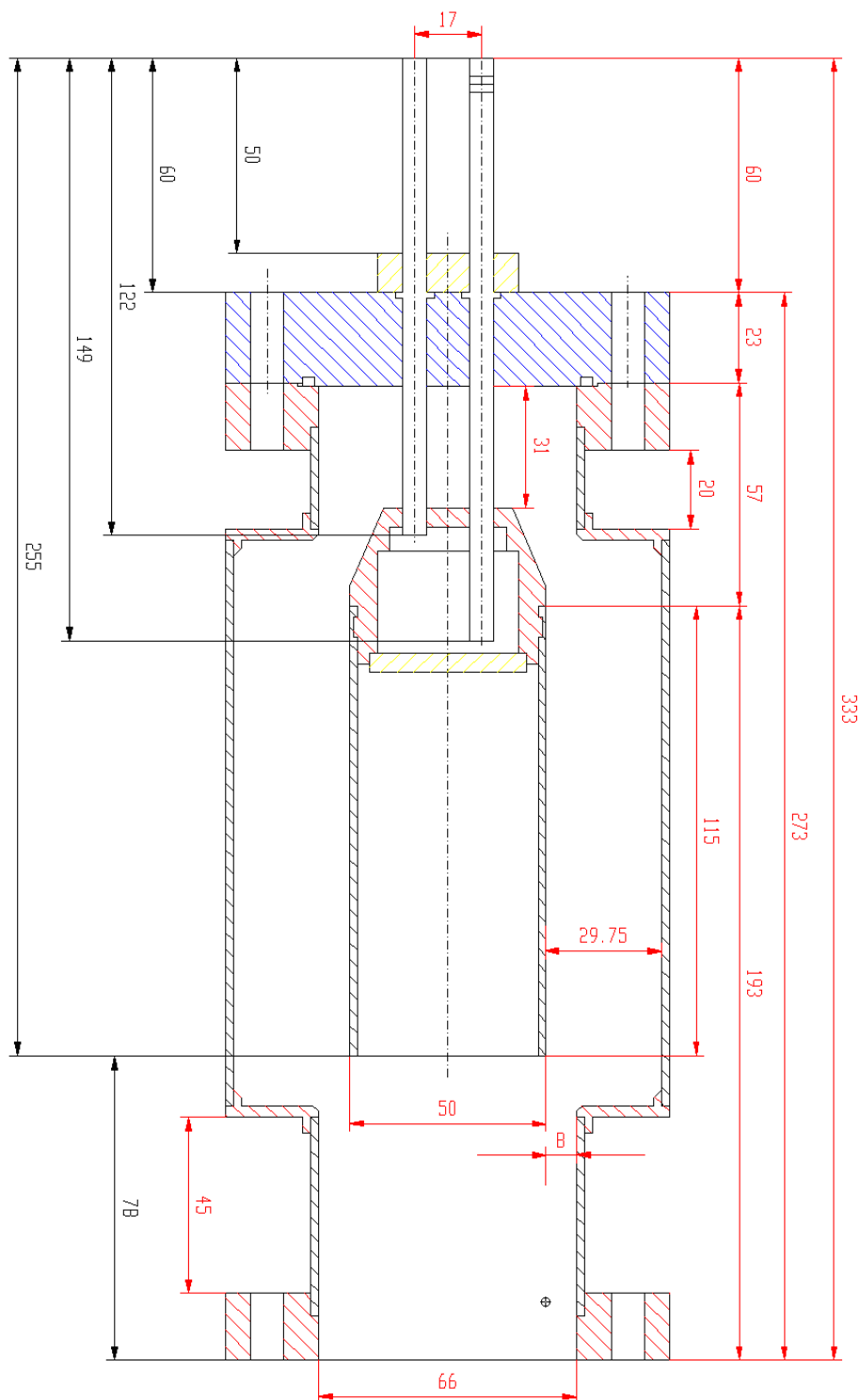
In Abb. D.2 ist der Probenhalter der Beamline ID12 dargestellt. Dieser wurde jedoch modifiziert, um den Transfer der plasmabehandelten Probe zu ermöglichen. Daher wurde der Probenhalter mit einem Innengewinde, in die der Probenhalter aus der Plasmakammer reingedreht wird, angefertigt.

In Abb. D.3 ist der andere Teil des Probenhalters, auf dem die Proben befestigt wurden, dargestellt. Dieser Teil des Probenhalters wird nach der Plasmabehandlung für weitere Messungen in der Beamline ID12 Probenhalter reingeschraubt.



**Abb. D.3:** Der Teil des Probenhalters, der sich in der Plasmakammer befindet. Auf diesem Teil wurden die Proben befestigt und mit dem Plasma behandelt. Material: Molybdän.

## D.3 Zeichnung der UHV-Koaxialkondensator



**Abb. D.4:** Die Skizze des Koaxialkondensators. Material: Kupfer, Edelstahl.

# Abbildungsverzeichnis

2.1	Temperatur-Druck-Diagramm des reinen Eisens. . . . .	10
2.2	Die berechnete Abhängigkeit des magnetischen Moments des amorphen Eisens von der Massendichte. . . . .	11
2.3	Phasendiagramm des Eisens (flüssig) bzw. $\text{Fe}_x\text{O}_y$ -Systems. . . . .	12
2.4	Einheitszelle des Wüstits ( $\text{FeO}$ ). . . . .	13
2.5	Einheitszelle des Magnetits ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). . . . .	14
2.6	Hexagonale Einheitszelle des Hämatits ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). . . . .	15
2.7	Phasendiagramm des Fe-Rh-Legierungssystems. . . . .	17
2.8	Aufspaltung des Zeeman-Energieniveaus im Magnetfeld. Präzession der Magnetisierungsvektor um die Magnetfeldachse. . . . .	20
2.9	Präzession des Magnetisierungsvektors unter Berücksichtigung der Dämpfung. . . . .	22
2.10	Schematische Darstellung der Oberfläche eines Kuboktaeders mit verschiedenen Positionen der Atome. Quelle: [79]. . . . .	29
3.1	Schematischer Aufbau eines FMR-Spektrometers. . . . .	37
3.2	Schematischer Aufbau des Helium-Fluss-Kryostaten. . . . .	39
3.3	Die Apparatur für FMR-Messungen bei höheren Temperaturen. . . . .	40
3.4	Schematische Darstellung der UHV-Kammer. . . . .	45
3.5	Aufnahmen des Quarzglasfingers, Molybdän-Probenhalters. Anfangs- und Endposition des Probenhalters bei der Probenübergabe. . . . .	46
3.6	Schematische Darstellung der Vorgänge beim Augerprozess (KLL-Übergang). . . . .	48
3.7	Mittlere freie Weglänge der Auger-Elektronen als Funktion der kinetischen Energie. . . . .	48
4.1	Aufnahme der Schleusenkammer an der Experimentierkammer der Beamline ID12 der ESRF mit angeschlossener Plasmaelektrode. . . . .	52
4.2	Innere Gestaltung der Plasmaelektrode: die an dem 35CF-Flansch befestigten Zylinderkupferelektrode und die rf-Isolierendurchführung. . . . .	53
4.3	TEM- und SEM-Untersuchungen von Nanopartikeln vor und nach der Plasmabehandlung . . . . .	57

4.4	Absorption an der K-Kante des Kohlenstoffs der unbehandelten und nach der Plasmabehandlung Nanopartikel. . . . .	58
5.1	Schematische Darstellung der Synthese der Fe-Nanowürfel. . . . .	62
5.2	Hellfeld-TEM-Aufnahme der Fe/Fe <sub>x</sub> O <sub>y</sub> -Kern/Hülle-Nanowürfel und deren Größenverteilung. . . . .	64
5.3	Hochauflösendes TEM Bild eines Fe/Fe <sub>x</sub> O <sub>y</sub> -Nanowürfels mit Kern/Hülle Kontrast und die dazu gehörige Fast Fourier Transformation (FFT). . . . .	65
5.4	Typisches SEM-Bild von Fe/Fe <sub>x</sub> O <sub>y</sub> -Kern/Hülle-Nanowürfeln auf einem GaAs-Substrat. . . . .	66
5.5	Auger-Spektroskopie-Messungen an as prepared und plasmabehandelten Fe-Nanowürfeln. . . . .	67
5.6	Auger-Spektren bei kleinen Energien (MNN-Übergang für Eisen) von Fe-Nanowürfeln, Fe-, FeO- und Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Film. . . . .	68
5.7	Schematische Darstellung des mehrstufigen Prozesses der Probenherstellung für die magnetischen ex situ FMR Messungen an oxidfreien Nanowürfeln. . . .	69
5.8	Hochauflösende TEM-Aufnahme von FeRh-Nanopartikeln. Schematische Darstellung der FeRh-Kern/Hülle-Nanopartikel. . . . .	71
5.9	Probentransfer in die dünnen Quarzglasröhrchen. . . . .	73
5.10	FMR-Spektren von der FeRh-Nanopartikel vor und nach dem Transfer ins FMR geeigneten Quarzglasröhrchen. . . . .	73
6.1	Multifrequenzmessungen (9-70 GHz) eines Ensembles von Fe/FeO-Kern/Hülle-Nanopartikel bei Zimmertemperatur. . . . .	76
6.2	Die Frequenzabhängigkeit des Resonanzfeldes und die Linienbreite eines Ensembles von Fe/Fe <sub>x</sub> O <sub>y</sub> -Kern/Hülle-Nanowürfeln. . . . .	77
6.3	Konventionelle FMR-Spektren von oxidierten und nicht oxidierten Fe-Nanowürfeln. . . . .	78
6.4	Hysteresemessung an plasmabehandelten (oxidfreien) Fe-Nanowürfeln bei 5 K und 300 K. . . . .	79
6.5	Die untersuchte Fe/Fe <sub>x</sub> O <sub>y</sub> -Würfelprobe vor und nach der Plasmabehandlung. .	80
6.6	Die Berechnung des Hochfrequenzsuszeptibilitätstensors für die Verteilung der kristalline Anisotropie in den Fe-Nanowürfeln. . . . .	84
6.7	Experimentell gemessene Resonanzlinien (Magnetfeld in der Ebene bzw. senkrecht zur Ebene) von reduzierten Fe-Nanowürfeln (Symbole). Die roten Linien stellen die berechneten Simulationen von $\chi''$ dar. . . . .	85
6.8	Einstellung des magnetischen Zustandes: Spinsausrichtung. . . . .	86

6.9	OOMMF-Simulation eines Ensembles der Nanopartikel zur Bestimmung der Resonanzfrequenz. . . . .	87
6.10	Eine Momentaufnahme während der Oszillation bei ca. 0.75 ns. . . . .	88
6.11	OOMMF-Simulation zur Bestimmung der Resonanzfrequenz eines einzelnen Nanowürfels. . . . .	89
7.1	FMR-Spektren für die $\text{Fe}_{80}\text{Rh}_{20}$ -Nanopartikel mit Rh-reichem bzw. Fe-reichem Kern, aufgenommen bei 15 K und $\nu=9.408$ GHz . . . . .	94
7.2	Multifrequenzmessungen von $\text{Rh}_{20}@\text{Fe}_{80}$ -Nanopartikeln und deren Frequenzabhängigkeit des Resonanzfeldes bei Zimmertemperatur. . . . .	95
7.3	Bestimmung des Dämpfungsparameters $\alpha$ von $\text{Rh}_{20}@\text{Fe}_{80}$ -Nanopartikeln. . . .	96
7.4	Temperaturabhängigen Messungen an $\text{Fe}_{80}@\text{Rh}_{20}$ -Nanopartikel (Fe-reicher Kern) bei einer konstanten Frequenz $\nu=9.409$ GHz. . . . .	98
7.5	Temperaturabhängigkeit des Resonanzfeldes und Anisotropiefeldes für $\text{Fe}_{80}\text{Rh}_{20}$ -Kern/Hülle-Nanopartikel mit unterschiedlichen Kernmaterial. . . . .	99
7.6	Temperaturabhängigkeit des magnetischen Momentes für $\text{Fe}_{80}\text{Rh}_{20}$ -Nanopartikel mit Rh-reichen und Fe-reichen Kern. . . . .	101
7.7	Temperaturabhängigkeit des magnetischen Momentes bzw. der FMR-Intensität für $\text{Fe}_{80}\text{Rh}_{20}$ -Nanopartikel mit Fe-reichem Kern und dazu gehörige Simulationen. . . . .	103
7.8	Magnetisierungsisothermen von $\text{Rh}_{20}@\text{Fe}_{80}$ -Nanopartikeln in Temperaturbereich 25-300 K. Temperaturabhängigkeit des magnetischen Momentes von $\text{Fe}_{80}\text{Rh}_{20}$ -Nanopartikeln mit Fe-reichen bzw. Rh-reichen Kern. . . . .	105
7.9	Hochtemperatur Messung an $\text{Rh}_{20}@\text{Fe}_{80}$ -Nanopartikel mit Rh-Kern. Bei der Temperatur von ca. 400 K wurde eine Phasenumwandlung beobachtet. . . . .	106
7.10	$\text{Rh}_{20}@\text{Fe}_{80}$ -Kern/Hülle-Nanopartikel mit Rh-reichem Kern vor (schwarz) und nach (rot) dem Ausheizen bis 440 K. . . . .	107
7.11	FMR Multifrequenzspektren von $\text{Fe}_{50}\text{Rh}_{50}$ -Nanopartikeln mit Rh-reichem Kern bei Zimmertemperatur ( $T = 295$ K). . . . .	108
7.12	Temperaturabhängigen Messungen (5-295 K) des ferromagnetischen Resonanzes an $\text{Fe}_{50}\text{Rh}_{50}$ -Kern/Hülle-Nanopartikeln mit Rh-reichem Kern. . . . .	109
7.13	Die Temperaturabhängigkeit des Resonanz- und Anisotropiefeldes für $\text{Fe}_{50}\text{Rh}_{50}$ -Kern/Hülle-Nanopartikel mit Rh-reichem Kern bei einer Frequenz von 9.4 GHz und 24.18 GHz. . . . .	110
9.1	Schematische Darstellung des mehrstufigen Prozesses der Untersuchung der oxidfreien Nanopartikel. . . . .	120
A.1	<i>Ex situ</i> bzw. <i>in situ</i> FMR-Messung der $\text{Fe}/\text{Fe}_x\text{O}_y$ -Nanowürfel. . . . .	121

B.1	Aufnahme der Plasmakammer nach dem Umbau. Die Cu-Elektrode wurde durch Quarzglaszylinder ersetzt. Die Zündung des Plasma erfolgt jetzt induktiv.	123
D.1	Skizze des im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Probenhalters. . . . .	129
D.2	Der modifizierte Probenhalter der Beamline ID12. . . . .	130
D.3	Der Teil des Probenhalters, der sich in der Plasmakammer befindet. Auf diesem Teil wurden die Proben befestigt und mit dem Plasma behandelt. . . . .	131
D.4	Die Skizze des Koaxialondensators. . . . .	132

# Tabellenverzeichnis

2.1	Die strukturellen, chemischen und magnetischen Eigenschaften des $\alpha$ -Eisens (bcc-Eisen) bei $T = 295$ K. . . . .	11
2.2	Strukturellen, chemischen und magnetischen Eigenschaften von Eisenoxide. . .	13
2.3	Komponenten des Entmagnetisierungstensors für verschieden Körpergeometrien. . .	28
3.1	In dieser Arbeit verwendete Messfrequenzen und deren Bezeichnung. . . . .	36
7.1	Die berechneten g-Faktoren und Dämpfungsparameter für $\text{Fe}_{80}\text{Rh}_{20}$ -Kern/Hülle-Nanopartikel. . . . .	97
7.2	Die berechneten isotropen Felder $B_0$ und Anisotropiefelder $B_A$ für $\text{Fe}_{80}\text{Rh}_{20}$ -Kern/Hülle-Nanopartikel. . . . .	100
7.3	Blocking-Temperatur und die effektiven Anisotropiekonstanten von $\text{Fe}_{80}\text{Rh}_{20}$ -Nanopartikel. . . . .	103
7.4	Blocking-Temperatur und magnetisches Moment pro Partikel bei 50 und 300 K von $\text{Fe}_{80}\text{Rh}_{20}$ -Nanopartikel. . . . .	105
7.5	Die magnetischen Parameter der $\text{Fe}_{50}\text{Rh}_{50}$ -Kern/Hülle-Nanopartikel mit Rh-reichem Kern. . . . .	111
8.1	Die strukturellen und magnetischen Parameter von Fe-Nanowürfeln. . . . .	117
8.2	Physikalische Parameter der $\text{Fe}_x\text{Rh}_{100-x}$ -Kern/Hülle-Nanopartikel ( $x = 80, 50$ ) mit dem Rh-reichen bzw. Fe-reichen Kern. . . . .	118





# Literaturverzeichnis

- [1] J. L. Dormann, D. Fiorani, *Studies of Magnetic Properties of Fine Particles and their Relevance to Materials Science*, Elsevier Science Publishers V. B., Paris, Rome (1992)
- [2] C. B. Murray, S. Sun, W. Gaschler, H. Doyle, T. A. Betley, C. R. Kagan, *IBM J. Res. Dev.* **45**, 47 (2001)
- [3] K. J. Klabunde, *Nanoscale Materials in Chemistry*, A John Wiley and Sons, Inc., Publication, New York, Chichester, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto (2001)
- [4] D. Myers, *Surfaces, Interfaces and Colloids - Principles and Applications*, Wiley-VCH, New York (1991)
- [5] D. Weller, A. Moser, *IEEE Trans. Magn.* **35**, 4423 (1999)
- [6] C. Thirion, W. Wernsdorfer, D. Mailly, *Nature Materials* **2**, 524 (2003)
- [7] J.I. Martin, J. Nogues, K. Liu, J.L. Vicent, I. K. Schuller, *J. Magn. Magn. Mater.* **256**, 449 (2003)
- [8] B. Rellinghaus, S. Stappert, M. Acet, E. F. Wassermann, *Mat. Res. Soc. Proc.* **705**, 315 (2002)
- [9] A. Terheiden, B. Rellinghaus, S. Stappert, M. Acet, and C. Mayer, *J. Chem. Phys.* **121**, 510 (2004)
- [10] O. Dmitrieva, *Strukturelle und magnetische Eigenschaften von FePt-Nanopartikeln aus der Gasphase.*, Universität Duisburg-Essen (2007), Dissertation
- [11] G. Li, S. Sun, R. J. Wilson, R. L. White, N. Pourland, S. X. Wang, *Sensors and Actuators A* **126**, 98 (2006)
- [12] Q. A. Pankhurst, J. Connolly, S. K. Jones, J. Dobson, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **36**, R167 (2003)
- [13] X. Gao, Y. Cui, R. M. Levenson, L. W. K. Chung, S. Nie, *Nature Biotechnology* **22**, 969 (2004)

- [14] D. K. Kim, Y. Zhang, J. Kehr, T. Klason, B. Bjelke, M. Muhammed, *J. Magn. Magn. Mater.* **225**, 256 (2001)
- [15] F. Caruso, A. S. Sussha, M. Giersig, H. Möhwald, *Adv. Mater.* **11**, 950 (1999)
- [16] F. Caruso, M. Spasova, A. S. Sussha, M. Giersig, R. A. Caruso, *Chem. Mater.* **13**, 109 (2001)
- [17] M. Spasova, M. Farle, *Magnetism of monodispersed core/shell particles*, Kluwer Academic Publisher (2003)
- [18] U. Wiedwald, K. Fauth, M. Heßler, H.-G. Boyen, F. Weigl, M. Hilgendorff, M. Giersig, G. Schütz, P. Ziemann, M. Farle, *Chem. Phys. Chem.* **6**, 2522 (2005)
- [19] W.-R. Lee, M. G. Kim, J.-R. Choi, J.-I. Park, S. J. Ko, S. J. Oh, J. Cheon, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 16090 (2005)
- [20] S. U. Son, Y. Jang, J. Park, H. B. Na, H. M. Park, H. J. Yun, J. Lee, T. Hyeon, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 5026 (2004)
- [21] M. Votsmeier, T. Kreuzer, G. Lepperhoff, *Automobile Exhaust Control. In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH (2003)
- [22] O. Iglesias, A. Labarta, F. Ritort, *J. Appl. Phys.* **89**, 7597 (2001)
- [23] O. Dmitrieva, B. Rellinghaus, J. Kästner, G. Dumpich, *J. Cryst. Growth* **303**, 645 (2007)
- [24] A. V. Trunova, *Elektronenmikroskopie zur Strukturcharakterisierung von chemisch synthetisierten  $Fe_xPt_{1-x}$ -Nanopartikel.*, Universität Duisburg-Essen (2004), Diplomarbeit
- [25] C. Antoniak, *Magnetische Eigenschaften des Legierungssystems Fe-Pt*, Universität Duisburg-Essen (2008), Dissertation
- [26] C. Antoniak, A. Trunova, M. Spasova, M. Farle, H. Wende, F. Wilhelm, A. Rogalev, *Phys. Rev. B* **78**, 041406 (2008)
- [27] G. Schmid, B. Corain, *Eur. J. Inorg. Chem.* **17**, 3081 (2003)
- [28] X. Batlle, A. Labarta, *J. Phys. D* **35**, R15 (2002)
- [29] U. Wiedwald, J. Lindner, M. Spasova, Z. Frait, M. Farle, *Phase Trans.* **78**, 85 (2005)
- [30] Object oriented micro magnetic framework (OOMMF), <http://www.math.nist.gov/oommf> (vers. 1.2.0.3)

- [31] W. Pepperhoff, M. Acet, *Konstitution und Magnetismus des Eisens und seiner Legierungen* (2000), 1. Auflage
- [32] W. B. Pearson, *A Handbook of Lattice Spacing of Metals and Alloys*, Pergamon, New York (1958)
- [33] H.H. Landolt, R. Börnstein, *Numerical Data and Functional Relationship in Science and Technology*, Springer-Verlag (1995), Group III, Volume 4a, 4b, 5e, 7b, 19a, 27d, 32a
- [34] G. Wastlbauer, J. A. C. Bland, *Advances in Physics* **45**, 137 (2005)
- [35] G. Shirane, C. W. Chen, P. A. Flinn, *Phys. Rev.* **131**, 183 (1963)
- [36] U. Krauss, U. Krey, *J. Magn. Magn. Mater.* **98**, L1 (1991)
- [37] R. Lorenz, J. Hafner, *J. Magn. Magn. Mater.* **139**, 209 (1995)
- [38] A. Shavel, B. Rodriguez-Gonzalez, M. Spasova, M. Farle, L. M. Liz-Marzan, *Adv. Func. Mater.* **17**, 3870 (2007)
- [39] G. Ketteler, W. Weiss, W. Ranke, R. Schlögl, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3**, 1114 (2001)
- [40] O. Kubaschewski, *Iron - binary phase diagrams*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1982)
- [41] R. M. Cornell, U. Schwertmann, *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reaction, Occurens and Uses*, Wiley-VCH, Weinheim (2003)
- [42] E. L. Salabas, *Structural and Magnetic Investigations of Magnetic Nanoparticles and Core-Shell Colloids*, Universität Duisburg-Essen (2004), Dissertation
- [43] D. J. Craik, *Magnetic Oxides*, Wiley-VCH, London (1975)
- [44] H.-T. Jeng, G. Y. Guo, *Phys. Rev. B* **65**, 094429 (2002)
- [45] M. Imada, A. Fujimori, Y. Tokura, *Rev. Mod. Phys.* **70**, 1039 (1998)
- [46] Fachgebiet Theoretische Physik der Gerhard- Mercator-Universität Duisburg, *Jahresbericht* (2002)
- [47] T. B. Massalski, *Binary Alloy Phase Diagrams*, American Society for Metals, Metals Park, Ohio (1987)
- [48] F. Bodker, M. F. Hansen, C. B. Koch, K. Lefmann, S. Morup, *Phys. Rev. B* **61**, 6826 (2000)

- [49] G. Shirane, R. Nathans, C. W. Chen, *Phys. Rev.* **134**, A1547 (1964)
- [50] C. C. Chao, P. Duwez, C. C. Tsuei, *J. Appl. Phys.* **42**, 4282 (1971)
- [51] H. Y. Y. Ko, T. Suzuki, *J. Appl. Phys.* **101**, 09J103 (2007)
- [52] H. Y. Y. Ko, T. Suzuki, *IEEE Trans. Magn.* **43**, 885 (2007)
- [53] H. Y. Y. Ko, T. Suzuki, N. N. Phuoc, J. Cao, *J. Appl. Phys.* **103**, 07D508 (2008)
- [54] D. Ciuculescu, C. Amiens, M. Respaud, A. Falqui, P. Lecante, R. E. Benfield, L. Jiang, K. Fauth, B. Chaudret, *Chem. Mater.* **19**, 4624 (2007)
- [55] E.-D. Ciuculescu, *Synthese et etude des proprietes de nanoparticules magnetiques de type coeur-coquille*, Universite Toulouse III-Paul Sabatier (2007), Dissertation
- [56] J. S. Kouvel, C. C. Hartelius, *J. Appl. Phys. Supl.* **33**, 1343 (1962)
- [57] L. Zsaldos, *Phys. Stat. Sol.* **20**, K25 (1967)
- [58] M. R. Ibarra, P. A. Algarabel, *Phys. Rev. B* **50**, 4196 (1994)
- [59] N. Kunitomi, M. Kohgi, Y. Nakai, *Phys. Lett. A* **37**, 333 (2004)
- [60] M. E. Gruner, E. Hoffmann, P. Entel, *Phys. Rev. B* **67**, 064415 (2003)
- [61] G. E. Pake, *Paramagnetic Resonance*, W. A. Benjamin, New York (1962)
- [62] C. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, R. Oldenbourg Verlag, München, 7. Aufl. (1988)
- [63] S. V. Vonsovski, *Ferromagnetic Resonance*, Pergamon Press, Oxford London Edinburgh New York Toronto Paris Frankfurt (1966)
- [64] B. Heinrich, J. F. Cochran, *Adv. Phys.* **42**, 523 (1993)
- [65] J. Lindner, *Ferromagnetische Resonanz an ultradünnen magnetischen Einfach - und Mehrfachlagen der 3d-Übergangsmetalle - Statistik und Dynamik*, Freie Universität, Berlin (2003)
- [66] R. Meckenstock, *Untersuchung der magnetischen Eigenschaften von Fe/Ag-Schichtsystemen mit der konventionellen und der orts aufgelösten ferromagnetischen Resonanz*, Ruhr-Universität Bochum (1997), Dissertation
- [67] Kh. Zakeri, *Magnetic monolayers on semiconducting substrates: an in situ FMR study of Fe-based heterostructures*, Universität Duisburg-Essen (2007), Dissertation

- [68] B. Heinrich, J. A. C. Bland, *Ultrathin Magnetic Structures*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo, Hong Kong, Barcelona, Budapest (1994), Band I-III
- [69] S. Chikazumi, *Physics of Magnetism*, Robert E. Krieger Company Malabar, Florida (1964)
- [70] G. van der Laan, *J. Phys. C* **10**, 3239 (1998)
- [71] M. Farle, *Rep. Prog. Phys.* **61**, 755 (1998)
- [72] Z. Frait, *Phys. Stat. Sol.* **2**, 1417 (1962)
- [73] B. D. Cullity, *Introduction to Magnetic Materials*, Addison-Wesley (1972)
- [74] J. A. Osborn, *Phys. Rev.* **67**, 351 (1945)
- [75] C. Kittel, *Phys. Rev.* **73**, 155 (1948)
- [76] P. Bruno, *Phys. Rev. B* **39**, 865 (1989)
- [77] D. A. Garanin, H. Kachkachi, *Phys. rev. Lett.* **90**, 065504 (2003)
- [78] Y. Labaye, O. Crisan, L. Berger, J. M. Greneche, J. M. D. Coey, *J. Appl. Phys.* **91**, 8715 (2002)
- [79] M. Jamet, W. Wernsdorfer, C. Thirion, V. Dupuis, P. Mélinon, A. Pérez, D. Mailly, *Phys. Rev. B* **69**, 024401 (2004)
- [80] F. Bodker, S. Morup, S. Linderöth, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 282 (1994)
- [81] J.-H. Kim, S.-C. Shin, *J. Appl. Phys.* **80**, 3121 (1996)
- [82] R. C. O'Handley, *Modern Magnetic Materials*, John Wiley and Sons, Inc, New York (2000)
- [83] F. Wiekhorst, E. Shevchenko, H. Weller, J. Kötzler, *Phys. Rev. B* **67**, 224416 (2003)
- [84] S. Morup, F. Bodker, P. V. Hendriksen, S. Linderöth, *Phys. Rev. B* **52**, 287 (1995)
- [85] L. Néel, *Annals of Geophys.* **5**, 99 (1949)
- [86] L. Néel, *J. Phys. Rad.* **15**, 225 (1954)
- [87] W. F. Brown, *J. Appl. Phys.* **30**, 865 (1959)
- [88] C. Kittel, *Phys. Rev.* **76**, 743 (1949)

- [89] J. H. van Vleck, *Phys. Rev.* **78**, 266 (1950)
- [90] D. B. Williams and C. B. Cater, *Transmission Electron Microscopy*, Plenum Press (1996)
- [91] H. Alexander, *Physikalische Grundlagen der Elektronenmikroskopie*, B.G. Teubner, Stuttgart (1997)
- [92] M. von Heimendahl, *Einführung in die Elektronenmikroskopie*, Vieweg, Stuttgart (1970), Band 1
- [93] L. Reimer, *Transmission Electron Microscopy*, Springer-Verlag, Berlin (1984)
- [94] I. A. Watt, *Electron Microscopy*, Cambridge University Press (1997), 2. Auflage
- [95] J. I. Goldstein, H. Yakowitz, *Practical Scanning Electron Microscopy*, Plenum Press, New York (1975)
- [96] L. Reimer, G. Pfefferkorn, *Rastersondelektronenmikroskopie*, Jülich (1977), Ferienkurs Jülich - Physik der Nanostrukturen
- [97] O. Posth, N. Reckers, R. Meckenstock, G. Dumpich, J. Lindner, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42**, 035003 (2008)
- [98] C. Antoniak, *Para/Ferromagnetische Resonanz an  $Fe_xPt_{1-x}$ -Nanopartikeln*, Technische Universität Carolo-Wilhelmina, Braunschweig (2004), Diplomarbeit
- [99] C. P. Poole, *Electron Spin Resonance - A comprehensive treatise on experimental techniques*, Interscience Publishers John Wiley and Sons (1983), 2. Edition
- [100] A. Wachter, H. Hoerber, *Repetitorium Theoretische Physik*, Springer,, Heidelberg (1998)
- [101] L. Baseglia, M. Warden, F. Waldner, S. L. Hutton, J. E. Drumheller, Y. Q. He, P. E. Wigen, M. Maryško, *Phys. Rev. B* **38**, 2237 (1988)
- [102] L. Davis, N. C. MacDonald, P. W. Palmberg, G. E. Riach, R. E. Weber, *Handbook of auger electron spectroscopy*, Physical Electronics Industries, Inc., Minnesota (1976), 2. Edition
- [103] G. E. McGuire, *Auger Electron Spectroscopy Reference Manual - A Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of Auger Electron Spectroscopy Data* (1979)
- [104] Th. Kebe, Kh. Zakeri, J. Lindner, M. Spasova, M. Farle, *J. Phys.: Condens. Matter* **18**, 8791 (2006)
- [105] B. Lesiak, P. Mrozek, A. Jabłoński, A. Jóźwik, *Surf. Int. Anal.* **8**, 121 (1986)

- [106] S. Craig, G. L. Harding, R. Payling, *Surf. Sci.* **124**, 591 (1983)
- [107] H.-G. Boyen (private Mitteilung)
- [108] H.-G. Boyen, K. Fauth, B. Stahl, P. Ziemann, G. Kästle, F. Weigl, F. Banhart, M. Hessler, G. Schütz, N. S. Gajbhiye, J. Ellrich, H. Hahn, M. Büttner, M. G. Garnier, P. Oelhafen, *Adv. Mater.* **17**, 574 (2005)
- [109] F. F. Chen, *Introduction to Plasma Physics and Controlled Fusion*, Plenum Press, New York (1974)
- [110] M. Modigell, J. Prölß, *Chem. Ing. Tech.* **72**, 871 (2000)
- [111] G. Hertz, R. Rompe, *Einführung in die Plasmaphysik und ihre technische Anwendung*, Akademie-Verlag, Berlin, 2. Aufl. (1963)
- [112] M. Kaufmann, *Plasmaphysik und Fusionsforschung*, B. G. Teubner, Stuttgart, Leipzig, Wiesbaden (2003)
- [113] G. R. Wight, C. E. Brion, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **4**, 25 (1974)
- [114] A. P. Hitchcock, C. E. Brion, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **10**, 317 (1977)
- [115] A. P. Hitchcock, S. Beaulieu, T. Steel, J. Stöhr, F. Sette, *J. Chem. Phys.* **80**, 3927 (1984)
- [116] J. Stöhr, F. Sette, A. L. Johnson, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 1684 (1984)
- [117] R. A. Andersen, K. Faegri, J. C. Green, A. Haaland, W.-P. Leung, K. Rypdal, *Inorg. Chem.* **27**, 1782 (1988)
- [118] S. Yamamuro, D. F. Farrell, S. A. Majetich, *Phys. Rev. B* **65**, 224431 (2002)
- [119] T. P. Hülser, H. Wiggers, P. Ifecho, O. Dmitrieva, G. Dumpich, A. Lorke, *Nanotechnology* **17**, 3111 (2006)
- [120] S.-B. Wang, Y.-L. Min, S.-H. Yu, *J. Phys. Chem. C* **111**, 3551 (2007)
- [121] F. Dumestre, B. Chaudret, C. Amiens, P. Renaud, P. Fejes, *Science* **303**, 821 (2004)
- [122] O. Margeat, F. Dumestre, C. Amiens, B. Chaudret, P. Lecante, M. Respaud, *Prog. Solid. State Chem.* **33**, 71 (2005)
- [123] V. Salguerino-Maceira, L. M. Liz-Marzan, M. Farle, *Langmuir* **20**, 6946 (2004)
- [124] L. B. Kiss, J. Söderlund, G. A. Niklasson, C. G. Granqvist, *Nanotechnology* **10**, 25 (1999)

- [125] C. G. Granqvist, R. A. Buhrman, *J. Appl. Phys.* **47**, 2200 (1998)
- [126] K. K. Fung, B. Qin, X. X. Zhang, *Mater. Sci. Eng. A* **286**, 135 (2000)
- [127] C. M. Wang, D. R. Baer, J. E. Amonette, M. H. Emgelhard, Y. Qiang, J. Antony, *Nanotechnology* **18**, 255603 (2007)
- [128] B. Stahlmecker, *Elektromigration in Gold und Silber Nanostrukturen*, Universität Duisburg-Essen (2007), Dissertation
- [129] Y.-K. Hong, H. Kim, G. Lee, W. Kim, J.-I. Park, J. Cheon, J.-Y. Koo, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 844 (2002)
- [130] N. Shukla, J. Ahner, D. Weller, *J. Magn. Magn. Mater.* **272**, E1349 (2004)
- [131] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokio (1996)
- [132] P. A. Kralchevsky, K. Nagayama, *Particles at fluid interfaces and membranes*, Elsevier (2001), 1. Edition
- [133] L. Bergmann, C. Schäfer, *Lehrbuch der Experimentalphysik: Mechanik, Relativität, Wärme*, Walter de Grueter, Berlin, New York (1998), Band 1
- [134] Th. Kebe, *SQUID-Magnetometry on Fe Monolayers on GaAs(001) in UHV*, Universität Duisburg-Essen (2006), Dissertation
- [135] V.S. Smentkowski, J.T. Yates, *Surf. Sci.* **232**, 113 (1990)
- [136] F. Gesmundo, Y. Niu, D. Oquab, B. Pieraggi, F. Viani, *Oxidation of Metals* **49**, 115 (1998)
- [137] A. Smekhova, D. Ciuculescu, P. Lecante, F. Wilhelm, C. Amiens, A. Rogalev, B. Chaudret, *IEEE Trans. Magn.* **44**, 2776 (2008)
- [138] Z. Frait (private Mitteilung)
- [139] R. Meckenstock, *Rev. Sci. Inst.* **79**, 041101 (2008)
- [140] W. Platow, A. N. Anisimov, G. L. Dufiner, M. Farle, K. Barbeschke, *Phys. Rev. B* **58**, 5611 (1998)
- [141] M. Spasova, U. Wiedwald, R. Ramchal, M. Farle, M. Hilgendorff, M. Giersig, *J. Magn. Magn. Mater.* **240**, 40 (2002)
- [142] J. Kliava, R. Berger, *J. Magn. Magn. Mater* **205**, 328 (1999)



- [143] J. Dubowik, *Phys. Rev. B* **54**, 1088 (1996)
- [144] G. Ganteför, *Photoelektronenspektroskopie an massenseparierten Clustern*, Forschungszentrum Jülich (1998), 29. Ferienkurs des Instituts für Festkörperforschung: Physik der Nanostruktur
- [145] T. L. Monchesky, B. Heinrich, R. Urban, K. Myrtle, M. Klaua, J. Kirschner, *Phys. Rev. B* **60**, 10242 (1999)
- [146] B. K. Kuanr, R. E. Camley, Z. Celinski, *J. Appl. Phys.* **95**, 6610 (2004)
- [147] J. Kötzler, D. Görlitz, F. Wieckhorst, *Phys. Rev. B* **76**, 104404 (2007)
- [148] A. V. Trunova, R. Meckenstock, I. Barsukov, Ch. Hassel, O. Margeat, M. Spasova, J. Lindner, M. Farle, *J. Appl. Phys.* **104**, 093904 (2008)
- [149] J. Lindner, C. Hassel, A. V. Trunova, F. M. Römer, S. Stienen, I. Barsukov, *J. Nanosci. Nanotech.* S. submitted (2009)
- [150] C. Kittel, *Phys. Rev.* **71**, 270 (1948)
- [151] F. Wieckhorst, E. Shevchenko, H. Weller, J. Kötzler, *J. Magn. Magn. Mater.* **272**, 1559 (2004)
- [152] C. Antoniak, J. Lindner, M. Farle, *Europhys. Lett. A* **70**, 250 (2005)
- [153] K. D. Usadel, *Phys. Rev. B* **73**, 212405 (2006)
- [154] F. Holtzberg, T. R. McGuire, S. Methfessel, J. C. Suits, *J. Appl. Phys.* **35**, 1033 (1964)
- [155] K. Kopitzki, P. Herzog, *Einführung in die Festkörperphysik*, Teubner (2007), 6. Auflage
- [156] M. F. Hansen, S. Morup, *J. Magn. Magn. Mater.* **203**, 214 (1999)
- [157] M. Respaud, J. M. Broto, H. Rakoto, A. R. Fert, L. Thomas, B. Barbara, M. Verelst, E. Snoeck, P. Lecante, A. Mosset, J. Osuna, T. Ould Ely, C. Amiens, B. Chaudret, *Phys. Rev. B* **57**, 2925 (1998)
- [158] A. V. Trunova, J. Lindner, R. Meckenstock, M. Spasova, M. Farle, D. Ciuculescu, C. Amiens, B. Chaudret, M. Respaud, *J. Magn. Magn. Mater.* **321**, 3520 (2009)
- [159] A. Semisalova, *Magnetic characteristic Fe<sub>50</sub>Rh<sub>50</sub> core/shell nanoparticles.*, Universität Duisburg-Essen and Lomonosov Moscow State University, (unpublished) (2008)
- [160] H.-G. Boyen, G. Kästle, K. Zürn, T. Herzog, F. Weigl, P. Ziemann, O. Mayer, C. Jerome, M. Möller, J. P. Spatz, M. G. Garnier, P. Oelhafen, *Adv. Funct. Mater.* **13**, 359 (2003)

- [161] C. Antoniak, J. Lindner, M. Spasova, D. Sudfeld, M. Acet, M. Farle, K. Fauth, U. Wiedwald, H.-G. Boyen, P. Ziemann, F. Wilhelm, A. Rogalev, S. Sun, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 117201 (2006)
- [162] S. Sun, C. B. Murray, D. Weller, L. Folks, A. Moser, *Science* **287**, 1989 (2000)
- [163] E. P. Wohlfarth, *Phys. Lett. A* **70**, 489 (1979)

# Publikationen

## I. Artikel

1) **A. V. Trunova**, R. Meckenstock, I. Barsukov, C. Hassel, O. Margeat, M. Spasova, J. Lindner, M. Farle

„*Magnetic characterisation of iron nanocubes.*“

*J. Appl. Phys.* **104**, 093904 (2008)

**DOI:** 10.1063/1.3005985

2) C. Antoniak, **A. Trunova**, M. Spasova, M. Farle, H. Wende, F. Wilhelm, A. Rogalev

„*Lattice expansion in nonoxidized FePt nanoparticles: X-ray absorption measurements.*“

*Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics* **78(4)**, 041406/1 (2008)

**DOI:** 10.1103/PhysRevB.78.041406

3) K. Trunov, M. Walterfang, W. Keune, N. K. Utochkina, **A. Trunova**

„*Structural and hyperfine magnetic properties of Fe<sub>3</sub>Si thin films grown at low temperature.*“

*Thin Solid Films* **516(18)**, 6205 (2008)

**DOI:**10.1016/j.tsf.2007.11.108

4) **A. V. Trunova**, J. Lindner, R. Meckenstock, M. Spasova, D. Ciuculescu, C. Amiens, B. Chaudret, M. Respaud, M. Farle

„*Temperature dependent magnetic characterisation of core/shell Fe<sub>80</sub>Rh<sub>20</sub> nanoparticles.*“

*J. Magn. Magn. Mater.* **321**, 3520 (2009)

**DOI:**10.1016/j.jmmm.2009.06.083

5) C. Antoniak, M. Spasova, **A. Trunova**, M. Farle, H. Wende, K. Fauth, F. Wilhelm, A. Rogalev, J. Minár, H. Ebert

„*Inhomogeneous alloying in FePt nanoparticles as a reason for reduced magnetic moments.*“

*J. Phys.: Condens. Matter.* **21**, 336002 (2009)

**DOI:**stacks.iop.org/JPhysCM/21/336002

- 6) J. Lindner, C. Hassel, **A. V. Trunova**, F. M. Römer, S. Stienen, I. Barsukov  
„*Magnetism of single-crystalline Fe Nanostructures.*“  
*J. Nanosci. Nanotech.* (**accepted**), (2009)

## II. Eingeladene Vorträge

- 1) A. Trunova, M. Spasova und M. Farle  
„*Strukturelle und magnetische Eigenschaften von kolloidalen  $Fe_xPt_{1-x}$ -Nanopartikeln.*“  
(Arbeitsgruppe Prof. Dr. Kötzler, Hamburg, 30-31.05.2005)

## III. Weitere Vorträge

- 1) A. Trunova, M. Spasova und M. Farle  
„*Gitterausdehnung in kolloidalen  $Fe_xPt_{1-x}$ -Nanopartikel.*“  
(69. Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Berlin, März 2005)
- 2) A. Trunova, M. Farle  
„*Plasmabehandlung magnetischer Partikel und Kapseln: erste Ergebnisse.*“  
(Workshop des SFB 445, Ritzler/Österreich, Oktober 2005)
- 3) A. Trunova, M. Farle  
„*Strukturelle und magnetische Charakterisierung von FePt-Nanopartikel aus der Laserablation.*“  
(Workshop des SFB 445, Ritzler/Österreich, Oktober 2006)
- 4) A. Trunova, J. Lindner und M. Farle  
„*Charakterisierung magnetischer Nanopartikel.*“  
(Mitarbeiter-Workshop des SFB 445, Nordwalde, März 2007)
- 5) A. Trunova, D. Ciuculescu, C. Amiens, J. Lindner, M. Spasova und M. Farle  
„*Ferromagnetische Resonanz an oxidfreien FeRh Nanopartikeln.*“  
(72. Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, 2008 in Berlin)

---

6) A. Trunova, D. Ciuculescu, C. Amiens, J. Lindner, M. Spasova, R. Meckenstock und M. Farle

*„Temperature dependence of magnetic anisotropy of  $Fe_{80}Rh_{20}$  nanoparticles.“*

(The 7th International Workshop on Synthesis and Orbital magnetism of core-shell nanoparticles, Duisburg, April 2008)

7) A. Trunova, R. Meckenstock, C. Hassel, O. Margeat, M. Spasova, J. Lindner and M. Farle

*„Magnetic characterisation of Fe-nanocubes.“*

(German-Ukrainian Symposium on Nanoscience and Nanotechnology, Essen, September 2008)

#### **IV. Poster**

1) A. Trunova, C. Antoniak, H. Wende und M. Farle

*„Kollektiver und intrinsischer Magnetismus gröÑenselektierter Nano-Partikel.“*

(Präsentation zur Evaluierung des SFB 445/Antrag der nächsten Förderperiode (2007))

2) A. Trunova, R. Meckenstock, Ch. Hassel, O. Margeat, J. Lindner, M. Spasova und M. Farle

*„Magnetische Eigenschaften oxidfreier Fe-Nanowürfel.“*

(Edgar Lüscher Seminar, Klosters/Schweiz (2008))



# Lebenslauf

## I. Persönliche Daten

Name: Anastasia Trunova (geb. Gretschushkina)

Staatsangehörigkeit: russisch

Geburtstag und -ort: 15.11.1979, Tscheljabinsk, Rußland

Familienstand: verheiratet, eine Tochter

Dienstliche Adresse: Universität Duisburg-Essen, Fachbereich Physik  
Lotharstr. 1, 47048 Duisburg (Germany)  
Tel.: +49-203-379-2095  
Fax.: +49-203-379-2098  
e-mail: anastasia.trunova@uni-due.de

## II. Schulausbildung

1987-1994 Allgemein bildende Mittelschule mit Hochschulreife N°64, Uljanovsk

1994-1997 Allgemein bildende Mittelschule mit Hochschulreife N°68 (Schwerpunkt Mathematik und Physik), Uljanovsk

## III. Hochschulausbildung

1997-2004 Physikstudium an der staatlichen Universität Uljanovsk (Bachelor)

2004	Russ. Diplomarbeit „Spinpolarisierte Photoemission“ in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. N. Gurin
2000-2004	Physikstudium an der Universität Duisburg-Essen
2004	Diplomarbeit „Elektronenmikroskopie zur Strukturcharakterisierung von chemisch synthetisierten FePt <sub>1-x</sub> -Nanopartikeln“ in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. M. Farle
Oktober 2004	Diplom in Physik
seit 2005	Doktorarbeit an der Universität Duisburg-Essen in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. M. Farle
01/2009	Einreichen der Dissertation

#### **IV. Wissenschaftlicher Werdegang, Lehrtätigkeit**

2005-2008	Wissenschaftliche Mitarbeiterin im Sfb 445, B 12 (Universität Duisburg-Essen, AG Farle)
2005-2008	Betreuung im physikalischen Anfängerpraktikum für Maschinenbau-, Chemie-, Elektrotechnik- und Physikstudiengänge.

#### **IV. Sonstiges**

Exp. Methoden:	(HR)TEM, SEM, EDX, FMR, SQUID, UHV, AES, Plasmabehandlung
Sprachen:	Russisch, Deutsch, Englisch



# Danksagung

Diese Arbeit wurde nur mit Hilfe vieler Menschen möglich, denen ich hier danken möchte. An dieser Stelle möchte ich mich bei **Prof. Dr. Michael Farle** bedanken für die Förderung und Betreuung dieser Arbeit und für seine ständige Diskussionsbereitschaft und Unterstützung.

Ein besonderer Dank gilt auch **Dr. Jürgen Lindner** für die Zweit-Betreuung, die guten Ratschläge und kompetenten Antworten und Tipps zu physikalischen Fragen.

Weiterhin möchte ich mich bei **Dr. Ralf Meckenstock** für das große Interesse an dieser Arbeit, das sich in der ständigen Unterstützung mit Rat und Tat, sowie bei der Messung und Simulationsdurchführung wiedergespiegelt hat.

**Dr. Marina Spasova** danke ich für die kompetenten Antworten und Tipps und nicht zuletzt für die Hilfe bei den SQUID-Messungen.

Ohne die kolloidale Nanopartikel wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen. Ich danke an dieser Stelle **Prof. Dr. Olivier Margeat** (Universite de la Mediterranee, Marseille, France) und **Dr. Diana Ciuculescu** (Laboratoire de Chimie de Coordination, Toulouse, France.) für die Herstellung der Nanopartikel.

Bei **Horst Zähres** bedanke ich mich ganz herzlich für die zahlreichen technischen Tipps sowohl zur Elektronenmikroskopie als auch zur FMR und UHV-Technik. Für die guten Ratschläge bei dem Aufbau der Plasmakammer und der Justage bedanke ich mich besonders.

**Dieter Schädel** möchte ich für schnell und perfekt angefertigte Vakuumteile, wie Probenhalter, spezielle Adapter usw., danken.

Bei **Florian Römer** möchte ich mich bedanken für das gute Laborklima, die Hilfe sowohl bei der Aufbau der UHV-Kammer und der Durchführung der FMR-Messung als auch bei allen Rechner- und Programmierproblemen.

**Igor Barsukov** danke ich für die Hochfrequenz-FMR-Messungen, die in der AG **Prof. Dr. Zdenek Frait** von der Akademie der Wissenschaften in Prag durchgeführt wurden.

Außerdem gilt mein Dank:

**Christoph Hassel, Oliver Posth, Nathalie Reckers** und **Christian Wirtz** für die zahlreichen SEM-Aufnahmen. **Christoph Hassel** auch für die Durchführung der OOMMF-Simulation.

**Dr. Olga Dmitrieva** und **Nina Friedenberger** für die Diskussionsbereitschaft und zahlreiche Tipps zur Elektronenmikroskopie.

**Prof. Dr. Mehmet Acet** für die Diskussionsbereitschaft und Tipps bei physikalischen Fragen

und nicht zuletzt für die Hilfe bei der Durchführung der SQUID-Messungen.

**Tom Kammermeier** und **Dr. Andreas Ney** für die Unterstützung mit Rat und Tat bei den SQUID-Messungen und deren Auswertungen.

**Esperanca Manuel** für den nicht einfachen Transfer der Nanopartikel von Glaskapseln in die dünnen Quarzglasröhrchen.

**Dr. Carolin Antoniak** und **Dr. Khalil Zakeri-Lori** für die Einführung in die FMR und die große Hilfe bei den FMR-Messungen.

**Dr. Thomas Kebe** für die Einführung in die UHV-Technik und das angenehme Laborklima.

Bei **Sabina Grubba** und **Helga Mundt** möchte ich mich ganz herzlich bedanken, dass der Papierkram sich immer „von selbst“ erledigt hat. Ebenfalls bedanke ich mich bei allen Mitarbeitern, die Zeit für das Korrekturlesen gefunden haben. Mein Dank gilt auch allen jetzigen und ehemaligen Mitgliedern der Arbeitsgruppe für die gute Zusammenarbeit und ein angenehmes Arbeitsklima.

Meinem Mann **Kirill** für die ständige Unterstützung, Diskussionsbereitschaft und Geduld. Meiner Tochter **Alexandra** für enormes Verständnis und Geduld.

Ganz herzlich möchte ich mich bei meinen Eltern **Vjacheslav** und **Irina Gretschuchkin**, sowie bei meiner Schwester **Anna** und meinem Bruder **Alexey** bedanken, die mich in jeder Situation unterstützt haben.

Mein besonderer Dank gilt **Theo** und **Huberta Terlinden**, die mich während des Studiums und der Promotion die ganze Zeit mit Rat und Tat unterstützt und an mich geglaubt haben.

**Angela Meier** danke ich für das Interesse an meiner Arbeit und freiwilliges Korrekturlesen.